

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



TESIS DOCTORAL

Estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) y de su comportamiento cerámico con adición de escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Isabel Iglesias Martín

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



532928830X

T
1355

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

Estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real)
y de su comportamiento cerámico con adición de
escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano.

TESIS DOCTORAL



Isabel Iglesias Martín

Madrid, 2010



Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Geológicas
Departamento de Cristalografía y
Mineralogía



Universidad de Castilla-La Mancha
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química-Física
Área de Mineralogía Aplicada

Estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real)
y de su comportamiento cerámico con adición de
escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano.

Tesis Doctoral
Isabel Iglesias Martín
Madrid, 2010

Directores:

Dr. D. Anselmo Acosta Echeverría
Área de Mineralogía Aplicada
Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad de Castilla-La Mancha

Dra. Dña. Emilia García Romero
Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

*Memoria presentada por Isabel Iglesias Martín
para optar al Grado de Doctora en Ciencias Geológicas*

*Programa de Doctorado "Procesos Geológicos"
Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias Geológicas
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID*

Esta Tesis Doctoral se ha realizado en el marco de las investigaciones financiadas por los Proyectos de Investigación: "Ladrillos de Pasta Blanda con escorias GICC" financiado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha; REN2001-0912 (VITROGICC) de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología; PCI-03-002 (ARTEX) de la Consejería de Ciencia y Tecnología de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha; PBI06-0052-1708 (ALICEX) de la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, y los proyectos realizados en el marco de colaboración entre la Universidad de Castilla-La Mancha y las empresas Cerámica Mateo, S.L., Rústicos La Mancha, S.A. y Elcogas, S.A.

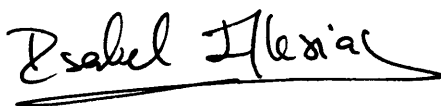
Estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) y de su comportamiento cerámico con la adición de escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano.

La presente Tesis Doctoral es presentada por Dña. Isabel Iglesias Martín para optar al Título de Doctora en Ciencias Geológicas.

Esta memoria ha sido realizada en el Área de Mineralogía y Cristalografía de la Universidad de Castilla-La Mancha y en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid.

En Madrid, Mayo de 2010.

La Doctoranda



Fdo. Isabel Iglesias Martín

Los Directores



Fdo. Dr. Anselmo Acosta Echeverría



Fdo. Dra. Emilia García Romero

*Dedicado con cariño a mi abuela
M^a del Socorro Vicente Mangas,
doctora en Ciencias Geológicas*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer a los Doctores Don Anselmo Acosta Echeverría y Doña Emilia García Romero haber confiado en mí al dirigirme este trabajo. Gracias a ellos se ha realizado la presente investigación, por ello les agradezco todo lo que me han enseñado así como su apoyo, amabilidad y paciencia constantes.

Al Departamento de Mineralogía y Cristalografía de la UCM por aceptar este trabajo y darme las facilidades necesarias para su realización.

Al Área de Mineralogía Aplicada y al IRICA, de la UCLM, por poner a mi disposición todas las técnicas de análisis y caracterización.

Gracias a mis compañeros del Grupo de Mineralogía Aplicada de la UCLM, Mónica Aineto y Carlos Rivera, por su amistad y ánimos. No quisiera olvidarme de aquéllos que pasaron por aquí y ahora no están, Raquel Soriano, Pedro, Pablo, Antonio y Luis.

Desearía expresar mi gratitud a los miembros del Laboratorio de Materiales Vítreos y Vitrocerámicos del Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" del CSIC, los Doctores Jesús Rincón, Maximina Romero, M^a Soledad Hernández y Ana Guerrero, por el tiempo compartido durante la realización de los ensayos con escorias, así como por su amistad.

Al Dr. D. Gonzalo Ruiz, Director del Laboratorio de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos de la UCLM en el que se han llevado a cabo los ensayos de resistencia mecánica, por sus valiosas sugerencias. También a D. Juan Antonio Serrano, D. Miguel Ángel Cámara y D. Miguel Ángel Romero, por su colaboración en la realización de los ensayos.

Al personal del CAI de Microscopía Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid, Don Eugenio y Don Adrián, por los análisis con Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión.

A D. Miguel Mateo, Director de *Rústicos La Mancha*, S.A. y de *Cerámica Mateo*, S.L., por proporcionar las materias primas con las que se ha llevado a cabo la investigación y poner a nuestra disposición las instalaciones de sus empresas. Le estoy muy agradecida por su cordialidad y disponibilidad.

Asimismo, quiero agradecer al personal de la fábrica *Rústicos La Mancha*, S.A., Nieves Arenas, Miguel Ángel Gracia y Mane, la amabilidad con la que me han atendido siempre. También quiero recordar a Ángel Luis, el tiempo dedicado.

A la empresa *Elcogas*, S.A. por proporcionar las escorias de la Central GICC de Puertollano con las que se ha realizado este estudio.

Mi agradecimiento se hace extensivo a todas aquellas personas que han mostrado constantes muestras de apoyo a lo largo de este trabajo. A los miembros del Departamento de Matemática Aplicada de la UCLM, los doctores Henar, Fran y Mari Cruz. A D. José Vicente Navarro por su inestimable ayuda con la Microscopía Electrónica. A Araceli, por estar siempre ahí desde el primer momento.

A toda mi familia por su ayuda, paciencia y ánimos. Empezando por mis hijos, Diego y David, que tantas alegrías me han dado. A Víctor por su paciencia. A mi hermana Irene y mis padres, por estar siempre presentes, su apoyo y sus sugerencias. Y muy en especial, a mi abuela Socorro por sus ánimos y alentarme a seguir.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA	10
1.3. REALIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS	14
2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	17
2.1. ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA.....	18
2.1.1. <i>Enquadre geográfico y geológico</i>	18
2.1.2. <i>Antecedentes</i>	24
2.2. CERÁMICA ESTRUCTURAL. MATERIAS PRIMAS Y PROCESO INDUSTRIAL	26
2.2.1. <i>Materias primas cerámicas</i>	26
2.2.2. <i>Ladrillos de pasta blanda. Proceso industrial</i>	31
2.2.2.1. Preparación de la pasta.....	33
2.2.2.2. Etapa de moldeo o conformado	34
2.2.2.3. Etapa de secado	35
2.2.2.4. Etapa de cocción	36
2.3. TECNOLOGÍA GICC. GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO	39
2.3.1. <i>Centrales Térmicas GICC</i>	39
2.3.2. <i>Proceso de Gasificación. Generación de escorias GICC</i>	41
2.3.3. <i>Central Térmica GICC de Puertollano: ELCOGAS, S.A.</i>	44
2.3.3.1. Origen y proceso productivo de la Central GICC de Puertollano	44
2.3.3.2. Combustible: carbón y coque de petróleo	49
2.3.3.3. Escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano	51
2.3.3.4. Aplicaciones de los residuos sólidos de centrales térmicas convencionales	55
3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	57
3.1. TOMA DE MUESTRAS DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	59
3.1.1. <i>Arcillas de Santa Cruz de Mudela</i>	59
3.1.2. <i>Escoria GICC de Puertollano</i>	61
3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	62
3.2.1. <i>Análisis mineralógico</i>	62
3.2.2. <i>Análisis químico</i>	66
3.2.3. <i>Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico</i>	67



3.2.4.	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	68
3.2.5.	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	70
3.3.	CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA DE LAS MATERIAS PRIMAS	72
3.3.1.	<i>Análisis granulométrico</i>	72
3.3.2.	<i>Determinación de la plasticidad (Límites de Atterberg)</i>	74
3.3.3.	<i>Análisis Dilatómetro</i>	76
3.3.4.	<i>Microscopía Óptica de Calefacción</i>	76
3.3.5.	<i>Estudio de la desvitrificación de la escoria</i>	81
3.4.	ELABORACIÓN DE PROBETAS CERÁMICAS Y ENSAYOS TECNOLÓGICOS	83
3.4.1.	<i>Elaboración de las probetas cerámicas</i>	83
3.4.2.	<i>Estudio de las probetas cerámicas crudas</i>	84
3.4.2.1.	Densidad	84
3.4.2.2.	Pérdida por secado	85
3.4.2.3.	Agua de revenido	85
3.4.2.4.	Contracción de secado	85
3.4.3.	<i>Estudio de las probetas cerámicas cocidas</i>	86
3.4.3.1.	Estudio de fases minerales de alta temperatura por DRX	86
3.4.3.2.	Microscopía Óptica de Polarización	87
3.4.3.3.	Microscopía Electrónica de Barrido	88
3.4.3.4.	Ensayos tecnológicos	89
3.4.3.5.	Resistencia mecánica a tracción (Ensayo Brasileño)	91

RESULTADOS

4.	CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS	93
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA	93
4.1.1.	<i>Estudio de las muestras arcillosas de la cantera. Secuencia estratigráfica.</i>	99
4.1.1.1.	Análisis mineralógico	99
4.1.1.2.	Análisis químico	105
4.1.1.3.	Microscopía Electrónica de Barrido	107
4.1.1.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión	119
4.1.1.5.	Resumen de la caracterización mineralógico-química.	127
4.1.2.	<i>Caracterización de las muestras arcillosas de los acopios</i>	129
4.1.2.1.	Análisis mineralógico	131
4.1.2.2.	Análisis químico	140

4.1.2.3.	Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico	142
4.1.3.	<i>Caracterización tecnológica de las muestras arcillosas de los acopios</i> 148	
4.1.3.1.	Análisis granulométrico.....	148
4.1.3.2.	Ensayo de plasticidad.....	152
4.1.3.3.	Análisis dilatométrico	155
4.1.3.4.	Microscopía Óptica de Calefacción	157
4.1.3.5.	Estudio de las fases minerales de alta temperatura	160
4.1.4.	<i>Resumen de las muestras de los acopios</i>	165
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LA ESCORIA GICC.....	166
4.2.1.	<i>Análisis de Difracción de Rayos X</i>	168
4.2.2.	<i>Análisis químico</i>	169
4.2.3.	<i>Análisis granulométrico</i>	171
4.2.4.	<i>Comportamiento térmico</i>	172
4.2.4.1.	Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico	172
4.2.4.2.	Estudio de Microscopía Óptica de Calefacción	173
4.2.4.3.	Desvitrificación de la escoria GICC	175
5.	MEZCLAS DE ARCILLA Y ESCORIA GICC. PROBETAS CERÁMICAS.	
	CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS TECNOLÓGICOS	179
5.1.	FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS	180
5.1.1.	<i>Análisis mineralógico</i>	182
5.1.2.	<i>Análisis químico</i>	183
5.1.3.	<i>Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico</i>	185
5.1.4.	<i>Microscopía de calefacción</i>	189
5.1.5.	<i>Análisis granulométrico</i>	191
5.1.6.	<i>Ensayo de plasticidad</i>	192
5.2.	ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS CERÁMICAS PRENSADAS	194
5.2.1.	<i>Estudio de las probetas en crudo</i>	195
5.2.2.	<i>Estudio de las probetas cocidas</i>	197
5.2.2.1.	Estudio de fases de alta temperatura.....	199
5.2.2.2.	Microscopía Óptica de Polarización	202
5.2.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	210
5.2.2.4.	Ensayos tecnológicos	223

6. DISCUSIÓN	229
6.1. ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA	229
6.2. ESCORIA GICC	259
6.3. PROBETAS CERÁMICAS ELABORADAS CON ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA Y ESCORIA GICC	265
6.4. EXTRAPOLACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LABORATORIO A LA FABRICACIÓN INDUSTRIAL DEL LADRILLO DE PASTA BLANDA	283
7. CONCLUSIONES	287
8. BIBLIOGRAFÍA	293

1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se realiza un estudio mineralógico y tecnológico de las materias primas arcillosas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) y de su comportamiento cerámico con escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano (Ciudad Real), en la fabricación de ladrillos de pasta blanda¹.

Santa Cruz de Mudela es una localidad situada al sureste de la provincia de Ciudad Real, con una tradición cerámica que se remonta hasta el siglo XVII. Los productos cerámicos que en ella se fabrican son ladrillos, tejas y bovedillas, los cuales se elaboraban en un inicio de manera manual y, posteriormente, por extrusión, con una temperatura de cocción inferior a los 950 °C. El desarrollo de la industria cerámica en esta localidad se debe a sus materiales geológicos, constituidos en buena parte por depósitos arcillosos. Santa Cruz de Mudela representa el núcleo de explotación de arcillas más importante de la provincia de Ciudad Real, siendo su principal suministrador. Los núcleos cerámicos de relevancia más próximos son La Sagra (Toledo) y Bailén (Jaén), ambos con empresas dedicadas a la fabricación de cerámica estructural². Si bien los materiales arcillosos de las localidades citadas se incluyen, desde un punto de vista cerámico, dentro del grupo de las "Arcillas

¹ El ladrillo de pasta blanda, también denominado "manual" o "rústico", es un ladrillo cerámico macizo que imita a los ladrillos artesanales fabricados manualmente.

² Rama de la Industria Cerámica que se dedica a la fabricación de materiales de construcción (tejas, ladrillos y bovedillas).

Comunes¹", los materiales de Santa Cruz de Mudela se diferencian por su comportamiento cerámico, además de ser diferentes en cuanto a su litología. Por esta razón y por no existir tantos datos bibliográficos como los referentes a los materiales de La Sagra y Bailén, es necesario su estudio en profundidad.

Si bien estos materiales arcillosos se vienen usando desde hace décadas, no son muchos los estudios detallados sobre ellos. En la Provincia de Ciudad Real han recibido más atención los yacimientos mineros, despertando especial interés el Valle de Alcudia, las minas de mercurio de Almadén, y las minas de carbón de Puertollano, por lo que el grueso de la bibliografía geológica y mineralógica existente se centra en yacimientos metalíferos, mientras que las rocas y minerales industriales han sido menos estudiados.

Las primeras cartografías geológicas de la zona, realizadas por el Instituto Geológico y Minero Español (IGME), datan del año 1935 (Alvarado y Templado, 1935) y, posteriormente, se han ido actualizando. En estas memorias se recoge la geología general de las inmediaciones de Santa Cruz de Mudela, englobada dentro de las Hojas de Linares (E. 1:200.000) y de Santa Cruz de Mudela (E. 1:50.000). En ellas se distinguen las diferentes litologías que afloran en la zona: pizarras y cuarcitas paleozoicas, que forman parte del Macizo Hercínico y calizas, margas, yesos y arcillas del Terciario depositados de manera discordante sobre ellos. En cuanto a los materiales arcillosos de la provincia de Ciudad Real, se distinguen: arcillas del Plioceno, del Oligoceno, del Keuper y de alteración de las pizarras paleozoicas,

¹ Arcilla Común: Material arcilloso de composición mixta (filosilicatos, cuarzo, feldespatos, carbonatos y óxidos), con plasticidad suficiente para ser moldeado y vitrificable a 1100 °C.

existiendo controversia en cuanto a las dataciones entre unos autores y otros. La memoria inédita de la Hoja nº 838 de Santa Cruz de Mudela (IGME, 1998) describe estos materiales como arcillas margosas, debido a su alto contenido en carbonatos, de color blanco amarillento y de edad miocena. Sin embargo, en la Memoria de la Hoja de Rocas y Minerales Industriales (IGME, 1975), en la que se hace una valoración sobre el uso cerámico de estos materiales, las arcillas miocenas de la zona de Santa Cruz de Mudela se describen como arcillas refractarias y carentes de carbonato. El hecho de encontrar diferentes descripciones de los materiales de la zona, indica que existen dos tipos de rocas diferentes en cuanto a su mineralogía y comportamiento cerámico: por un lado, unas arcillas ricas en carbonatos, de origen sedimentario y, por otro lado, unas arcillas aluminicas, refractarias y carentes de carbonatos que parecen proceder de la alteración de pizarras ordovícicas.

Por las características texturales de estos materiales arcillosos, la cerámica que se ha desarrollado tradicionalmente en la zona es de alfarería, con las arcillas sedimentarias (Alvarado y Templado, 1935), y cerámica estructural manual y extrusionada, utilizando los dos tipos de arcillas, trabajando con temperaturas de cocción inferior a los 950 °C. Los productos cerámicos que se obtienen son tejas, ladrillos y bovedillas y las fábricas transformadoras se han instalado a pie de cantera puesto que estos productos son de bajo valor añadido. Trabajos más recientes como el de Sánchez y Parras (1998), describen la mineralogía de estos materiales y su comportamiento cerámico, centrándose en las condiciones de trabajo de la industria, esto es, con temperaturas de cocción por debajo de 950 °C y piezas elaboradas por extrusionado. En este trabajo también se distinguen arcillas tanto con carbonatos como sin carbonatos, poniéndose de manifiesto el elevado contenido en carbonatos que presentan las arcillas margosas, las

cuales pueden llegar a tener hasta un 50 % en peso de calcita y/o dolomita en su composición.

En la fabricación de productos cerámicos se parte de una mezcla de materias primas denominada pasta. Esta pasta está compuesta por materiales plásticos (arcillas) y materiales no plásticos, comúnmente denominados desgrasantes, como lo son el cuarzo, los carbonatos y los feldespatos.

Las arcillas sedimentarias de Santa Cruz de Mudela tienen una plasticidad elevada a pesar de su alto contenido en carbonatos. Esto no permite su utilización en la fabricación de ladrillos y tejas sin ser mezcladas con otros materiales, arcillas menos plásticas y desgrasantes. No existen materiales naturales desgrasantes en el entorno de Santa Cruz de Mudela: las proximidades están constituidas por cuarcitas, niveles calizos y pizarras ordovícicas pero no hay yacimientos de arenas de cuarzo o similares, que puedan introducirse en un proceso cerámico.

El Grupo de Mineralogía Aplicada de la Universidad de Castilla-La Mancha, dirigido por el Doctor Don Anselmo Acosta, ha estudiado las escorias residuales de la Central Térmica GICC¹ de Elcogas, S.A., en Puertollano (Ciudad Real). El estudio de estos materiales residuales se ha llevado a cabo al amparo de diversos Proyectos de Investigación y en colaboración con la empresa Elcogas, S.A., con el fin de encontrarles una aplicación industrial. Estas escorias son granulares, vítreas, de color negro y su destino inicial era

¹ Las siglas GICC significan "Gasificación Integrada en Ciclo Combinado" y hacen referencia a la tecnología que utilizan este tipo de centrales térmicas para la obtención de energía eléctrica.

ser utilizadas como material de relleno de minas y vertederos. Sus propiedades físico-químicas son similares a las de los materiales desgrasantes por lo que, en un principio, servirían como tal.

Las Centrales Térmicas GICC producen energía eléctrica mediante la combustión de un gas de síntesis que se puede obtener a partir de diferentes combustibles sólidos o líquidos, como por ejemplo el carbón y el coke de petróleo. La tecnología GICC consta de dos procesos: el de gasificación y el de ciclo combinado. En el proceso de gasificación se genera un gas de síntesis el cual se quema y la energía resultante de su combustión se transfiere a una unidad de Ciclo Combinado donde se genera la energía eléctrica. En el proceso de gasificación se generan dos tipos de residuos sólidos: escorias y cenizas volantes, que a partir de ahora denominaremos con las siglas "GICC" para distinguirlas de las escorias y cenizas volantes residuales que se generan en las Centrales Térmicas convencionales, por la combustión del carbón.

Las Centrales Térmicas GICC han surgido como alternativa a las Centrales Térmicas convencionales ya que ofrecen una serie de ventajas, económicas y medioambientales frente a éstas últimas como, por ejemplo, que tienen bajos niveles de emisión de gases, utilizan menos cantidad de agua, tienen una alta eficiencia ya que se puede utilizar una gran variedad de combustibles que, además de ser económicos, presentan un suministro asegurado y, por último, presentan cierta flexibilidad en el producto que se obtiene, ya que éste no es sólo energía eléctrica, sino también energía calorífica, así como diversos compuestos químicos como, por ejemplo, azufre. No existen estudios sobre el aprovechamiento de los materiales residuales que generan, ya que son de reciente creación. En Europa tan sólo existen dos centrales de este tipo, siendo una de ellas la Central GICC de la empresa *Elcogas, S.A.*, situada en Puertollano (Ciudad Real), de donde proceden las

escorias GICC utilizadas en este estudio. Los materiales residuales más cercanos a las escorias GICC que podrían servirnos como referencia para su reutilización, son las escorias de centrales térmicas convencionales, sin embargo, éstas no han sido muy estudiadas ya que se producen en muy poca cantidad. Hay que decir que en una central GICC se producen muchas escorias frente a cenizas volantes, mientras que en las centrales térmicas convencionales apenas se producen escorias y el grueso de los residuos generados son cenizas volantes, las cuales se utilizan como puzolanas en cementos. Así pues, las escorias GICC representan un material residual novedoso y es necesario su estudio para encontrarle aplicaciones, de manera que puedan utilizarse y tener un valor.

La utilización de residuos dentro de la industria cerámica es una técnica común que se practica desde sus comienzos y que ha ido evolucionando de manera paralela al desarrollo de dicha industria. Dentro de los múltiples materiales cerámicos, los productos de cerámica estructural son los más aptos para admitir la introducción de residuos por dos razones, primero, que son los menos exigentes en cuanto a las características de las materias primas que los componen permitiendo el uso de residuos en su fabricación, y segundo, que son necesarias grandes cantidades de materias primas en su elaboración, debido a la gran demanda de estos productos, lo que permitiría hacer un gran uso de residuos en dicho proceso.

Por todo lo relacionado hasta aquí y dada la proximidad geográfica entre ambas localidades, se pensó en utilizar la escoria residual de la Central GICC de Puertollano como desgrasante para las arcillas de Santa Cruz de Mudela.

Hasta ese momento no se habían utilizado escorias de Central GICC en materiales cerámicos, por lo que representaba una línea de investigación

novedosa y altamente interesante desde el punto de vista de aplicación industrial ya que resolvía el problema de la corrección de la plasticidad de las arcillas y, en cuanto a las escorias GICC, el hecho de que se pudieran utilizar como materia prima secundaria en una industria, las revalorizaría pasando de ser un residuo a un subproducto aprovechable o materia prima secundaria. Además, se evitaría su depósito en vertederos o similares, y su utilización evitaría la utilización de otras materias primas naturales por lo que resulta una investigación de gran interés, tanto desde el punto de vista económico como desde el punto de vista medioambiental.

La granulometría de la escoria, según se obtiene de la Central Térmica GICC, es de 0-10 mm por lo que, si se quiere introducir en un proceso cerámico por extrusionado, ha de ser molida a granulometrías inferiores a 600 μm . Si bien esto es posible, debido a la dureza y abrasividad de la escoria, su molienda a escala industrial representaría un alto coste, por lo que no sería rentable su introducción en productos extrusionados. Sin embargo, en productos en los que no se requirieran granulometrías tan finas en las materias primas y en los que la escoria tan sólo sufriera una molienda somera o un cribado, sí que podía resultar viable su aplicación como material desgrasante.

El Proyecto de Investigación "Fabricación de ladrillos de pasta blanda con estériles de cantera y escoria GICC", financiado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, abordó el estudio de la introducción de la escoria GICC en ladrillos de pasta blanda, conformados por prensado y elaborados con materiales arcillosos de Santa Cruz de Mudela. Este tipo de ladrillo, debido a sus características, admitía tamaños de partícula de hasta 2 mm y no era tan exigente en el proceso de conformado como lo son los materiales extrusionados o prensados en semiseco. Este Proyecto de

Investigación se realizó con la colaboración de la empresa Cerámica Mateo, S.L., y como consecuencia de las investigaciones llevadas a cabo, se creó la empresa Rústicos La Mancha, S.A. en la que se aplicaron los resultados obtenidos sobre el uso cerámico de las escorias GICC. En la actualidad, dicha empresa fabrica ladrillos de pasta blanda utilizando como materia prima secundaria la escoria GICC.

La elaboración de este nuevo producto, el ladrillo de pasta blanda, implica conocer bien las materias primas ya que es un material que se obtiene de manera diferente a lo que se venía fabricando hasta ese momento en Santa Cruz de Mudela. El proceso de conformado es diferente ya que es por prensado y no por extrusionado, sin embargo, tampoco se parece al prensado en semiseco tradicional en el que se trabaja con granulometrías muy finas y poca cantidad de agua en el amasado, sino que en la fabricación de este ladrillo la granulometría es grosera, la fuerza de prensado inferior a la habitual y la cantidad de agua de amasado muy elevada por lo que el comportamiento de las materias primas en las etapas de conformado, secado y cocción es diferente. Por otro lado, permite temperaturas de cocción más elevadas, por lo que es necesario su estudio a temperaturas más altas para conocer la respuesta de los materiales que también será diferente de la que presentan hasta ahora.

Así, a lo largo del desarrollo de este Proyecto de Investigación se hace necesario, por un lado, ampliar los conocimientos de las arcillas de Santa Cruz de Mudela, ya que presentan peculiaridades que afectan a sus propiedades cerámicas, tales como el elevado contenido en carbonatos en los niveles superiores de arcillas combinados con un exceso de plasticidad de las mismas y, por otro lado, estudiar el comportamiento térmico de las escorias GICC puesto que van a sufrir un ciclo de cocción.

En cuanto al mejor conocimiento de las arcillas, se brinda la oportunidad de conocer bien la secuencia estratigráfica de los paquetes de arcillas al emprender un nuevo Proyecto de Investigación "ARTEX", patrocinado por la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y con la colaboración de la empresa Rústicos-La Mancha, S.A. En dicho proyecto se aborda el estudio de caracterización de los materiales arcillosos de la cantera propiedad de la empresa, para lo cual se realiza una campaña de sondeos de testigo continuo que permite profundizar hasta 25 m y conocer de esta manera la secuencia arcillosa de la zona.

Uno de los objetivos planteados en la investigación presente es el estudio de las Arcillas Blancas puesto que tienen un comportamiento cerámico anómalo para su mineralogía: son excesivamente plásticas a pesar de tener en su composición un cincuenta por ciento de carbonatos, lo cual resulta una contradicción ya que los carbonatos se utilizan convencionalmente como material desgrasante. De esta manera, se pretende ampliar los estudios precedentes sobre las arcillas de la zona.

El resultado de estas investigaciones queda plasmado en la presente Tesis Doctoral que ha tenido como objetivo principal abordar el estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela y estudiar su comportamiento cerámico con la adición de escoria GICC, añadida como desgrasante.

1.2. OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

El objetivo de la Tesis es profundizar en el conocimiento de las arcillas de Santa Cruz de Mudela con relación a su comportamiento cerámico y al mismo tiempo, estudiar la influencia de la introducción de la escoria GICC en el proceso cerámico del ladrillo de pasta blanda fabricado con dichas arcillas.

Este objetivo nos lleva a abordar otros objetivos más concretos: por un lado, el estudio mineralógico y cerámico de las arcillas de Santa Cruz de Mudela y, por otro, la caracterización de la escoria GICC, así como su comportamiento en el proceso cerámico.

Para este fin, se propone una metodología basada en la puesta a punto de los conocimientos existentes así como la aplicación de las técnicas habituales para el estudio mineralógico y cerámico sobre las materias primas citadas anteriormente.

Conocer el origen de un material justifica y ayuda a comprender su comportamiento en un proceso industrial. En el caso de las arcillas, su origen es el contexto geológico, mientras que en el caso de las escorias GICC, su origen es el proceso industrial en el que se generan. Con la finalidad de profundizar en el origen y el estado de la cuestión en relación a estas materias primas, se ha realizado una revisión bibliográfica de los conocimientos existentes hasta la fecha.

Las materias primas con las que se ha trabajado son las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real), cedidas por la empresa *Rústicos-La Mancha, S.A.*, y las escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano (Ciudad Real), cedidas por la empresa *Elcogas, S.A.*

Estas materias primas han sido caracterizadas desde el punto de vista mineralógico y químico y se han estudiado sus propiedades físico-químicas siguiendo la siguiente metodología:

- Análisis mineralógico con Difracción de Rayos X (DRX) por el método del polvo y, en el caso de las arcillas, por el método del agregado orientado
- Estudio morfológico y químico de los minerales, con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-FEG) y de transmisión (TEM)
- Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X (FRX)
- Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG)
- Propiedades físico-químicas
- Análisis granulométrico con batería de tamices y Sedigraf
- Medida de la plasticidad
- Dilatometría
- Microscopía Óptica de Calefacción (MOC) para el estudio del comportamiento térmico
- Estudio de las fases minerales de alta temperatura, mediante DRX.

Una vez caracterizadas las materias primas, se ha formulado una mezcla para conocer el comportamiento cerámico de las arcillas tanto sin escoria como con escoria añadida, la cual ha sido caracterizada desde el punto de vista mineralógico, químico y cerámico mediante:

- Análisis mineralógico y químico
- Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico
- Análisis granulométrico

- Medida de la plasticidad
- Microscopía Óptica de Calefacción (MOC)

Con esta mezcla se han elaborado una serie de piezas cerámicas por prensado y se han cocido a diferentes temperaturas (950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C) realizando, posteriormente, los siguientes ensayos cerámicos para conocer la incidencia de la escoria con diferentes temperaturas de cocción:

En las piezas en crudo:

- Pérdida de peso en seco
- Densidad aparente
- Conformado, color de pieza
- Contracción lineal

En las piezas cocidas:

- Pérdida de peso en la cocción
- Densidad aparente
- Conformado y color de la pieza
- Textura y porosidad (Microscopía Electrónica de Barrido)
- Contracción lineal
- Absorción y succión de agua
- Resistencia a la helada (coeficiente de saturación)
- Resistencia mecánica a tracción (Ensayo Brasileño)
- Diagramas de gresificación

Se ha realizado un estudio de las transformaciones mineralógicas, mediante DRX, que tienen lugar en la matriz cerámica por efecto de la temperatura y la posible influencia de la escoria GICC en esta mineralogía.

Además, es necesario estudiar la interacción de la escoria con las partículas que integran el interior de las piezas cerámicas y cómo afecta al conjunto el proceso de cocción. Puesto que la escoria ha de sufrir un calentamiento, se estudia su comportamiento térmico fuera y dentro de la matriz cerámica. Para ello, se han utilizado técnicas de análisis térmicos como el ATD-TG y HSM y además se ha estudiado la desvitrificación de la escoria, sometiendo ésta a diferentes calentamientos y determinando las fases minerales desvitrificadas con Difracción de Rayos X. El estudio de la evolución de los granos de escoria con la temperatura dentro de la matriz cerámica, se ha abordado mediante Microscopía Óptica de Polarización y Microscopía Electrónica de Barrido.

A partir del conjunto de resultados se han valorado las modificaciones de las propiedades cerámicas de los productos obtenidos por adición de la escoria GICC, y las ventajas y desventajas que supone su utilización en un proceso cerámico industrial.

1.3. REALIZACIÓN Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha y en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Parte de los experimentos y ensayos tecnológicos se han realizado en el Laboratorio de Materiales Vítreos y Vitrocerámicos del Instituto de la Construcción "Eduardo Torroja" del CSIC; los ensayos de resistencia mecánica en el Laboratorio de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de Castilla-La Mancha y la caracterización mediante Microscopía Electrónica se ha realizado con los equipos del Centro Analítico Instrumental de Microscopía Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid.

En cuanto a la estructura de la tesis, ésta se compone de 8 capítulos: los dos primeros sitúan al lector en su contexto y son fundamentalmente bibliográficos. El primer capítulo es "Introducción" y el segundo es "Antecedentes y generalidades", en el cual se relacionan los estudios anteriores relacionados con el tema de trabajo de la tesis y además, se introducen resúmenes de todos los aspectos que se van a tratar. Los siguientes capítulos recogen el trabajo de investigación llevado a cabo. En el capítulo 3 de "Metodología", se describe la metodología seguida y se detallan los pasos y técnicas utilizados en el laboratorio con el fin de poder valorar los resultados y su reproducibilidad en posteriores estudios. Los capítulos 4 y 5 son de "Resultados", constituyendo el grueso de esta tesis. En el capítulo 4 "Caracterización de las materias primas" se reflejan los resultados obtenidos en todos los estudios y ensayos realizados sobre las materias primas: arcillas de Santa Cruz de Mudela y escorias GICC. En el capítulo 5 "Mezclas de

arcillas y escorias GICC. Probetas cerámicas. Caracterización y ensayos tecnológicos" se relaciona todo lo referente a la formulación de mezclas y elaboración de probetas cerámicas a partir de las arcillas y escoria. En el capítulo 6 de "Discusión", se interpretan y discuten los resultados descritos en los capítulos 4 y 5 y se divide en tres apartados, que hacen referencia a las arcillas, a la escoria GICC y a las probetas cerámicas. En el capítulo 7 de "Conclusiones" se hace una recapitulación de todo el trabajo, resumiendo las discusiones y destacando los datos más relevantes del estudio realizado. En el capítulo 8 de "Bibliografía", se recogen todas las referencias bibliográficas incluidas en el texto y, además, se añaden libros y manuales relacionados con las materias que se tratan en la Tesis y que han sido consultados o pueden ser de interés para el lector.

2. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

A continuación se exponen, de manera resumida, una serie de generalidades sobre cada una de las materias que se van a tratar. No se pretende elaborar una relación cronológica completa de todos los trabajos que han tratado temas relacionados con este estudio sino los que se han considerado más importantes y suponen un punto de partida de la presente investigación.

Puesto que el objetivo del presente trabajo es el estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela y de la incidencia de la adición de escorias GICC en su comportamiento cerámico, en la línea de obtener ladrillos de pasta blanda, los temas que se abordan son:

En primer lugar, las arcillas de Santa Cruz de Mudela, enclavándolas en su contexto geológico y cerámico y haciendo una revisión bibliográfica de los estudios existentes sobre la zona y sobre estas arcillas. A continuación, los materiales cerámicos, la cerámica estructural y el proceso industrial del ladrillo de pasta blanda, ya que es el producto en el que se quiere introducir la escoria. Posteriormente, se trata la introducción de materiales residuales dentro de los productos cerámicos y por último, se dedica un apartado a las Centrales Térmicas GICC, en concreto la de Puertollano. Dentro de este apartado se describe el funcionamiento de este tipo de centrales y el origen de las escorias así como sus características, propiedades generales y estudios referentes a su aplicación como subproductos.

2.1. ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA

A continuación, se resume la información que se ha obtenido a partir de la revisión bibliográfica realizada sobre la geología, mineralogía y comportamiento cerámico de las arcillas de Santa Cruz de Mudela.

2.1.1. Encuadre geográfico y geológico

Santa Cruz de Mudela es una localidad de la Comunidad de Castilla-La Mancha, que se sitúa al sureste de la provincia de Ciudad Real y dista 50 Km de Ciudad Real, la capital, siendo sus coordenadas geográficas: 3º 27' de longitud Oeste y 38º 38' de latitud Norte (Figura 2.1).

Desde el punto de vista geográfico, pertenece a la Comarca de Valdepeñas (Pieren Pidal, 2009), que se podría considerar la parte sur de la Llanura Manchega y que linda al Oeste con la comarca de Campo de Calatrava, al Este con Campo de Montiel y al Sur con Sierra Morena. El relieve está constituido por llanuras con una altitud entre los 700 y 800 m, siendo el cerro más alto el denominado *Molino de Viento*, con una cota de 814 m, situado al noreste de Santa Cruz. Atraviesan estas llanuras corredores cuarcíticos con dirección E-O, con cotas que no superan los 900 m, a excepción del vértice *Cabeza de Buey*, a 1.155 m. El río más importante es el Jabalón, afluente del Guadiana, que discurre por el noroeste de Santa Cruz de Mudela. Las aguas superficiales de la zona drenan hacia la cuenca del Guadiana.

Desde un punto de vista geológico se localiza en el sector meridional de la Zona Centroibérica del Macizo Hercínico Peninsular (Julivert *et al.*, 1972), formando parte también de la Llanura Manchega. Se sitúa en la Hoja 20-33 (838) de Santa Cruz de Mudela, a escala 1:50.000 (IGME, 1998). En la

memoria explicativa de esta Hoja, se describen los materiales que abarcan las inmediaciones de Santa Cruz de Mudela, estando el Macizo Hercínico representado por materiales paleozoicos (ordovícicos, silúricos y devónicos); éstos están compuestos por cuarcitas, pizarras y areniscas, con episodios de volcánicos en la parte superior de la serie. Se encuentran plegados y fracturados a causa de la Orogenia Hercínica, presentando los pliegues y cabalgamientos una orientación E-O. Posteriormente a la Orogenia Hercínica, se desarrolla una vasta penillanura conocida como superficie pretriásica o posthercínica (Chaput, 1971; Solé Sabaris, 1983; Martín-Serrano, 1991 y Gutiérrez Elorza, 1994). Durante el Mesozoico, en la zona de Santa Cruz de Mudela, no se produce sedimentación ninguna por lo que la superficie pretriásica sufre erosión. Durante los plegamientos de la Orogenia Alpina esta superficie se pliega y, posteriormente, se rellena con los materiales sedimentarios del Terciario que constituyen la Llanura manchega; estos materiales son sedimentos continentales a los que se les ha asignado una datación Mioceno-Plioceno. Estos sedimentos están compuestos por arcillas con niveles carbonatados, areniscas y depósitos de tipo aluvial.

Parte del Mapa Geológico de la citada Hoja (IGME, 1998) se reproduce en la Figura 2.2 donde se ha señalado con una cruz el lugar de donde se han tomado las muestras de arcillas que se estudian en esta Tesis, denominado *El Salobral*.

Según la memoria geológica de la Hoja nº 838 (IGME, 1998) los afloramientos terciarios de esta zona constituyen la terminación meridional de la Llanura Manchega y se trata de depósitos continentales que rellenan una depresión formada sobre las "Pizarras de Río".

La zona del *Salobral* se ubica en la Unidad Mioceno-Plioceno, constituida por arenas y arcillas. En la memoria geológica de la Hoja nº 838,

se describe como una *"depresión con arcillas anaranjado-amarillentas con teñidos verdosos que incluyen cantos poligénicos subredondeados de 1 cm de tamaño medio y con niveles de nódulos carbonatados intermitentes. La potencia total de esta unidad se estima que supera los 20 m. La interpretación es de depósito de llanuras lutíticas con episodios fluviales (niveles arenosos intercalados)."*

La Unidad Mioceno-Plioceno aparece rodeada por las "Pizarras de Río", también denominadas "Pizarras de Las Correderas". Estas pizarras están descritas en la memoria de la Hoja geológica (IGME, 1998) como pizarras grises y negras con alguna intercalación de areniscas y, que en cuanto a su petrología, las clasifican como areniscas compuestas de clastos de cuarzo y, en menor cantidad, de feldespato potásico, plagioclasa, micas y fragmentos de rocas volcánicas. La matriz es filosilicatada y procede de la alteración de los feldespatos y micas. Existen discrepancias en cuanto a su potencia, si bien se ha estimado en 700 m como mínimo. El metamorfismo sufrido es de bajo grado. Su datación como Ordovícico Medio (Llanvirn-Llandeilo) se ha realizado gracias al amplio contenido faunístico de trilobites, graptolites, moluscos, ostrácodos, y braquiópodos que, cabe destacar, se trata de uno de los primeros yacimientos de fósiles ordovícicos citados en la Zona Centroibérica (Ezquerro del Bayo, 1844 *fide* Alvarado y Templado, 1935) y que forma parte de las "Capas con Tristani", asociación de trilobites, moluscos y braquiópodos ordovícicos.

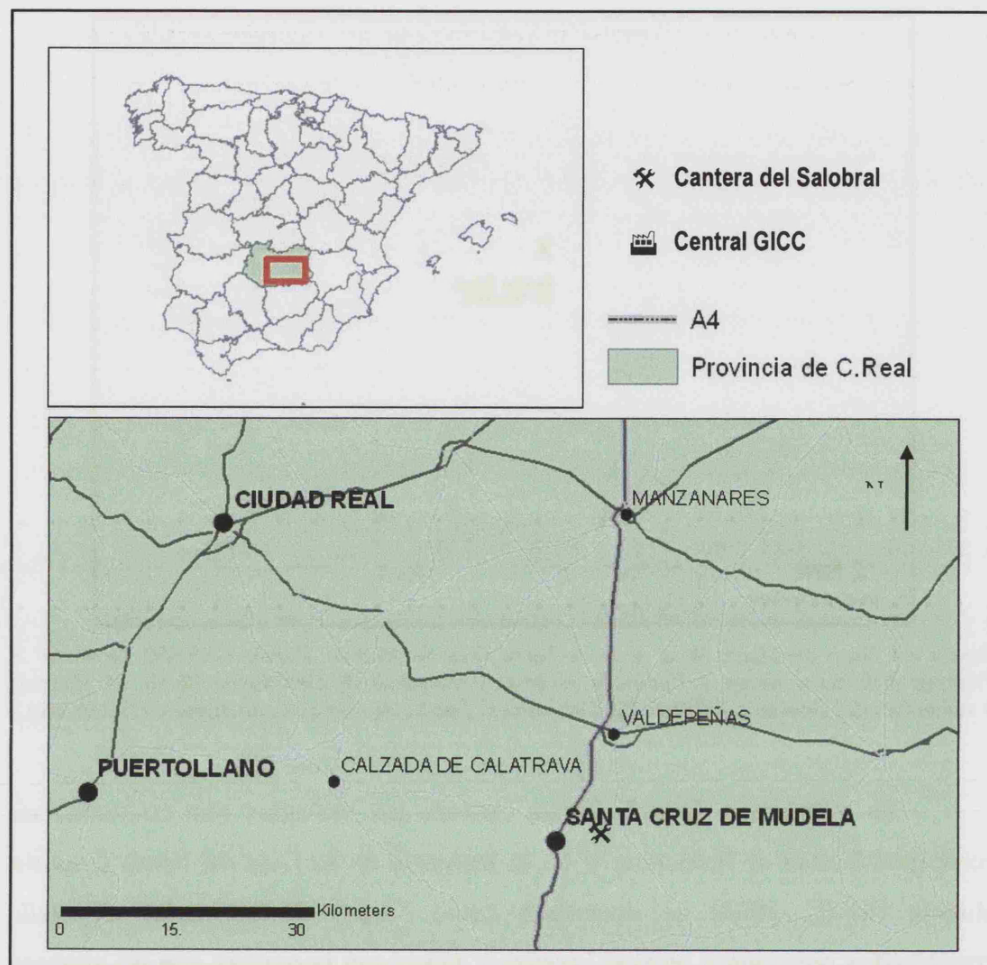


Figura 2.1 Mapa de situación del área fuente de las materias primas

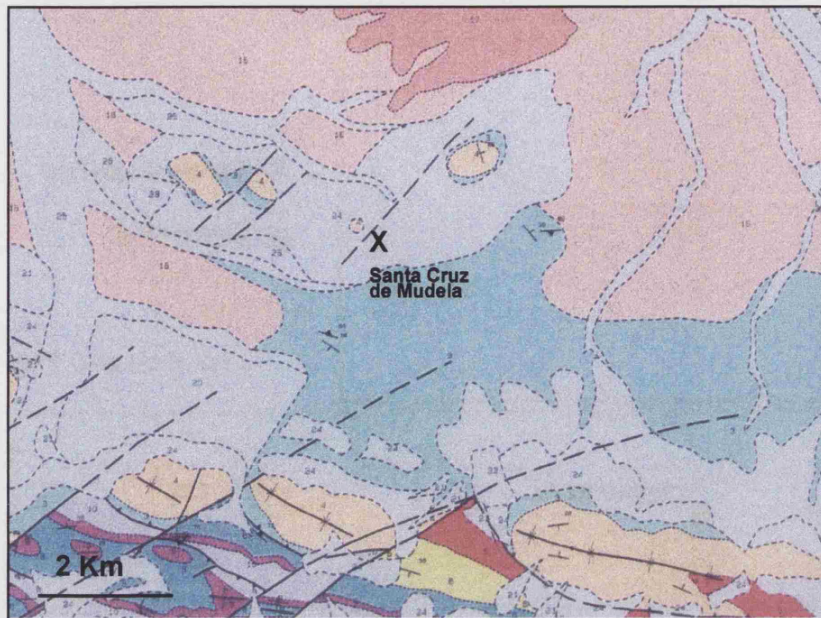


Figura 2.2 Mapa geológico de la zona de Santa Cruz de Mudela. Escala 1:50.000. Leyenda: 3. Pizarras Ordovícico Medio. 4. Cuarcitas, pizarras y areniscas del Ordovícico Medio. 15. Pizarras y vulcanitas del Devónico Inferior. 24. Coluviones. Cantos de cuarcita con pizarra. Cuaternario.

En el margen derecho de la cantera las litologías son cuaternarias, correspondientes al Holoceno, y en la memoria de la Hoja de Santa Cruz de Mudela (IGME, 1998) se describen como "*depósitos de fondo de valle constituidos por cantos, gravas, arenas y limos con potencias que no superan los 2 m ... generados por el río Jabalón*".

En la memoria del Mapa de Rocas y Minerales Industriales de Linares (70) a escala 1:200.000 (IGME, 1975) se habla de las arcillas de la zona de Santa Cruz de Mudela incluyéndolas dentro del apartado de materias primas cerámicas, bajo la denominación de "Arcillas Miocenas" para distinguirlas de otras unidades de arcillas que afloran en la Hoja. Las describe como "*arcillas margosas de color blanquecino por su contenido en carbonatos cálcicos y magnésicos que se presentan en bancos de varios metros de potencia (5-10 m) y con lentejones más o menos calcáreos o síliceos con sílice detrítica de*

tamaño de limo". Asimismo, en dicha memoria se proporciona un análisis químico de las arcillas de la zona con un contenido en sílice del 57.30 %, alúmina 21.49 %, óxido férrico 7.02 %, óxido cálcico 0.55 %, óxido magnésico 0.62 %, óxido potásico 3.18 % y una pérdida por calcinación de 7.69 %. Este análisis no puede corresponder a la descripción de arcillas con carbonatos, ya que los valores de óxido cálcico y magnésico son inferiores a un 1 %, por lo que se deduce que en el mismo afloramiento existen dos materiales diferentes: uno con carbonatos (el descrito como "arcillas margosas") y otro sin carbonatos y rico en alúmina (21,49% según el análisis químico).

Otros autores (Sánchez y Parras, 1998; Alía *et al.*, 1999) realizan una caracterización de las arcillas de Santa Cruz de Mudela, en la que se incluye la composición mineralógica, constituida, esencialmente, por cuarzo, feldespatos, dolomita y calcita y, como minerales de la arcilla, illita, caolinita, esmectita y, ocasionalmente, indicios de palygorskita y clorita.

Cabe destacar que cerca de la zona donde está ubicada la cantera de donde proceden las arcillas estudiadas en esta Tesis, hay un manantial de agua conocido desde muy antiguo como *Fuente Agria* o *Agua del Salobral*. El agua de este manantial se ha utilizado con fines terapéuticos por sus propiedades curativas. Es blanquecina y efervescente debido al CO₂ disuelto. A continuación, se detalla un análisis químico de estas aguas que viene recogido en el libro de Pardo (1929): bicarbonato cálcico (0.98485 g), bicarbonato magnésico (0.92102 g), bicarbonato sódico (0.47525 g), sulfato sódico (0.03283 g), cloruro sódico (0.30085 g), nitrato sódico (0.00670 g), fosfato aluminico (0.00211 g), fosfato potásico (0.02501 g), fosfato lítico (0.01683 g), fosfato ferroso (0.00170 g), alúmina (0.00206 g), sílice (0.01650 g), materia orgánica (indicios). Según este análisis, estas aguas se clasificaron como "*Aguas Radioactivas, bicarbonatadas mixtas, variedad litnica*". Pinagua

(2006) define estas aguas como ácidas, muy mineralizadas y con anhídrido carbónico disuelto, de tipo endógeno, procedente de la actividad volcánica de Campo de Calatrava. Este manantial dio lugar a la creación del Balneario de Cervantes, en el mismo sitio, el cual utiliza las aguas y las arcillas de la zona como barros terapéuticos (Sánchez Jiménez *et al.*, 2000).

2.1.2. Antecedentes

Santa Cruz de Mudela se fundó en el Siglo XIII, tras la victoria de las Navas de Tolosa. Su tradición cerámica probablemente se remonte a estas fechas, en las que se cree fue construida una parte de la actual Ermita de la Asunción la cual todavía conserva ladrillos cerámicos que han soportado el paso de los siglos. Otra prueba de su larga tradición, y de ésta sí que hay constancia, es que el Marqués de Santa Cruz, durante el tiempo de su Señorío, que data del siglo XVI, cobraba cierta cantidad de teja, baldosa y ladrillo por cada horno. Ya a principios del siglo XX, existían en el pueblo de Santa Cruz cinco tejeras y nueve fábricas de baldosín que abastecían amplias zonas y cuyos productos tenían una alta demanda (Pardo, 1929). Estas fábricas son las que se han ido mecanizando hasta llegar a nuestros días.

En la actualidad, Santa Cruz de Mudela continúa siendo una zona rica en arcillas y es el principal productor de materiales cerámicos de construcción de la provincia de Ciudad Real. Coincidiendo con el proceso de modernización que se viene dando en nuestro país, desde la última década, y con el aumento de la demanda de ladrillos (2005-2007), con motivo del auge de la construcción, en Santa Cruz hubo un importante desarrollo de la industria cerámica, con el consiguiente incremento de su producción. La fábrica de ladrillos de pasta blanda de Rústicos La Mancha, S.A. es un ejemplo, siendo la

única fábrica de ladrillos de pasta blanda de la Comunidad de Castilla-La Mancha.

El comportamiento cerámico de las arcillas de Santa Cruz de Mudela ha sido tratado en algunos estudios. El Instituto Geológico Minero (IGME) en las memorias correspondientes a las Hojas Geológicas a escala 1:50.000, proporciona alguna descripción de estos materiales (Alvarado, 1935). En estos primeros estudios ya se distingue un tipo de arcilla gris que sirve para alfarería y otro tipo de arcilla que se usa en ladrillería. En la Hoja inédita del Mapa de Rocas Industriales del IGME (IGME, 1975) se tratan unas arcillas de Santa Cruz de Mudela concluyendo que son adecuadas para ladrillería.

Trabajos más recientes abordan estos materiales como arcillas de ladrillería, con proceso de extrusión y a temperaturas inferiores a 950 °C, (Sánchez *et al.*, 1997; Sánchez y Parras, 1997) y como barros terapéuticos (Sánchez *et al.*, 2000).

En los últimos años, el Grupo de Mineralogía Aplicada viene estudiando las arcillas de Santa Cruz de Mudela y su comportamiento con distintos tipos de adiciones y diferentes productos conformados por extrusión y prensado (Acosta *et al.*, 2002a y 2002b).

2.2. CERÁMICA ESTRUCTURAL. MATERIAS PRIMAS Y PROCESO INDUSTRIAL

Puesto que el estudio de esta Tesis tiene una componente de aplicación a la industria cerámica se van a tratar, en este apartado, los aspectos más relevantes de la cerámica estructural.

La cerámica estructural, o de construcción, es la rama de la industria cerámica que se dedica a la fabricación de ladrillos, tejas, gres, azulejos, baldosas y materiales refractarios. En ladrillos y tejas, el proceso de moldeo más habitual es el extrusionado y la temperatura de cocción está comprendida entre 850 y 1000 °C.

Los productos obtenidos son de poco valor añadido, por lo que las fábricas de cerámica estructural suelen estar próximas a las canteras de donde extraen sus materias primas, puesto que si tuvieran que ser transportadas conllevaría unos costes que impedirían que el producto fuera rentable.

2.2.1. Materias primas cerámicas

El término arcilla se usa en el lenguaje común con un sentido muy amplio. No sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 µm, desde el punto de vista petrológico se refiere a un tipo de roca sedimentaria y, por último, tiene una acepción cerámica. Sanfeliú (1991) hace una relación de diferentes autores, desde Agrícola en 1545 hasta nuestros días, con diferentes definiciones de arcilla en su acepción cerámica. Galán (1992) repasa diferentes tipos de arcillas y sus acepciones.

Galindo (1994) define el término “arcilla” como un producto natural, no tratado previamente, formado por una mezcla de minerales arcillosos (caolinita, cloritas, illitas, etc.), con otros que no lo son (cuarzo, carbonatos, feldespatos, óxidos, etc.).

Las materias primas utilizadas en cerámica estructural no son muy exigentes, se denominan "arcillas comunes", "cerámicas" o "de ladrillería" y reciben distintas definiciones según los autores. Díaz y Torrecillas (2002) hacen una revisión de los distintos tipos de arcillas cerámicas, según sus definiciones y aplicaciones. Según González (1992, 2003), son materiales de composición mixta (filosilicatos, cuarzo, calcita, feldespatos, pirita, hematites, geles de hierro y aluminio, sales solubles, materia orgánica) con plasticidad suficiente para ser moldeados y que vitrifican a 1000 °C.

La constitución mineralógica de las arcillas comunes es muy variada, estando constituidas fundamentalmente por minerales del grupo de las micas (illita y moscovita) y, en menores proporciones, del grupo del caolín (caolinita, y halloysita), cloritas y esmectitas. La presencia de desgrasantes¹, tales como el cuarzo, carbonatos y feldespatos, hace que sus propiedades sean muy variadas tendiendo hacia plasticidades bajas y puntos de vitrificación inferiores a 1100 °C.

En una mezcla cerámica distinguimos dos tipos de materiales: plásticos y desgrasantes.

¹ Material no plástico que resta plasticidad a la arcilla. Las arcillas con plasticidad elevada se denominan "grasas", de ahí el nombre de desgrasante.

Los materiales plásticos son los minerales de la arcilla ya que tienen plasticidad cuando se mezclan con una determinada cantidad de agua. Su plasticidad va a depender de la mineralogía y de la granulometría. Así, las arcillas del grupo del caolín y de la mica, tipo illita, son poco plásticas, mientras que las arcillas del grupo de las esmectitas presentan una plasticidad elevada.

El papel fundamental de un desgrasante es el de restar plasticidad a la mezcla arcillosa, sin embargo, tiene más incidencias a lo largo del proceso cerámico y hay que tener en cuenta su comportamiento al ser calentado, ya que en un proceso cerámico ha de soportar la fase de cocción, llegando hasta 1050 °C. En un desgrasante hay que tener en cuenta la mineralogía y la granulometría, pues van a determinar su comportamiento. A partir de un tamaño de partícula de 20 µm, se considera que un material tiene un comportamiento desgrasante.

Las materias primas empleadas habitualmente en cerámica estructural como desgrasantes son cuarzo, carbonatos, chamota¹, pizarras y feldespatos. A continuación se describen brevemente los más relevantes.

El cuarzo actúa como inerte puesto que no se altera significativamente durante el proceso de cocción, aumenta la refractariedad de la mezcla y disminuye la contracción de cocción. Cuanto mayor es el tamaño de los granos, mayores son los huecos entre ellos, por lo que se reduce la contracción por cocción y se aumenta la porosidad de la pieza cerámica. Al

¹ Arcilla cocida que no tiene plasticidad.

aumentar la porosidad, la absorción de agua aumenta. Por otro lado, el tamaño de grano mayor influye en el empaquetamiento de las partículas, rebajando la resistencia mecánica en crudo y en cocido. Así, el aporte de cuarzo como desgrasante, mejora algunas propiedades del producto final, como la contracción lineal, mientras que empeora otras, como la absorción de agua y la resistencia mecánica.

Los carbonatos actúan restando plasticidad durante el proceso de amasado. Sin embargo, durante la cocción no son inertes como otros desgrasantes (cuarzo, chamota), ya que se descomponen a partir de 650 °C, dando lugar a CO₂ y óxidos alcalinos (generalmente de calcio y magnesio). Este fenómeno tiene varias consecuencias.

El desprendimiento de CO₂, da lugar a una porosidad mayor en la pieza, lo que hace que aumente la absorción de agua. Además, debido a las normativas medioambientales que se imponen, las emisiones de CO₂ han de ser medidas y controladas, lo que limita el uso de carbonatos como desgrasante.

Los óxidos liberados durante el proceso de cocción reaccionan con la sílice y alúmina libres dando lugar a nuevas fases minerales, a partir de 850 °C, que proporcionan resistencia mecánica a la pieza cerámica, además de un rango de estabilidad en la cocción. En el caso de la calcita, se forman silicatos cálcicos como gehlenita y anortita, entre otros. En el caso de la dolomita, el óxido de magnesio permite que se forme dióxido.

Sin embargo, un exceso de carbonato o un tamaño de partícula grande, ocasiona problemas en las piezas ya que queda sin combinar dando lugar a los denominados caliches¹.

Así pues, la presencia de carbonatos en la mezcla cerámica presenta ventajas y desventajas. Por un lado, favorecen la formación de nuevas fases cristalinas en un intervalo de temperatura de 850 – 1000 °C, proporcionando resistencia mecánica a la piezas. Por otro lado, aumentan la porosidad y la absorción de agua de la pieza y pueden dar lugar a caliches. El color es otra propiedad, en la que influye el carbonato, ejerciendo un efecto blanqueante, a tener en cuenta en las piezas de cocción roja.

Es importante determinar si una pasta cerámica contiene carbonatos o no y, en caso afirmativo, de qué tipo son y en qué cantidad se presentan. Existen productos que no toleran un contenido en carbonatos. En los productos que sí lo admiten, como es el caso del ladrillo de pasta blanda, se recomienda un contenido de hasta un 15 %.

Los feldespatos comienzan a fundir a temperaturas superiores a los 1100 °C proporcionando fases líquidas que aparecen durante la cocción disminuyendo la temperatura de gresificación de las mezclas.

Además de los materiales plásticos y los desgrasantes, en la cerámica de construcción se introducen otras materias primas, en pequeñas cantidades,

¹ Caliche. Grano de cal. Originalmente es CaO que al hidratarse se transforma en Ca(OH)₂ con el consiguiente aumento de tamaño.

con la finalidad de modificar las propiedades de la pasta cerámica, siendo las más comunes las que actúan como pigmentos y como fundentes.

La industria cerámica es muy adecuada para la utilización de materiales residuales. En muchos casos sólo para inertizarlos puesto que el proceso de cocción vitrifica estos materiales con lo cual se reducen los posibles lixiviados de elementos tóxicos (Elías, 2000 y Elías, 2005). En otros casos, como el que nos ocupa, la finalidad de introducir materiales residuales es la de valorizarlos como materia prima secundaria. Ribeiro (2002) y Blanco (2003), hacen una revisión de los diferentes residuos que se han ido introduciendo, tradicionalmente, en la cerámica de construcción. El estudio de las materias residuales es muy importante ya que conociendo sus características físico-químicas y comportamiento térmico, permite optimizar la mezcla cerámica y las condiciones de trabajo para mejorar propiedades tecnológicas de la pieza cocida y así obtener un doble beneficio: valorizar un residuo y mejorar una pasta cerámica.

2.2.2. Ladrillos de pasta blanda. Proceso industrial

El ladrillo de pasta blanda es un ladrillo macizo, caravista, con superficie rugosa y bordes poco definidos, que imita los ladrillos que se hacían antiguamente de manera manual. También se conoce con el nombre de Rústico o Manual. Se fabrica a partir de una barbotina con un 20 % de agua de amasado (de ahí el nombre de "pasta blanda"), lo cual es una cantidad elevada de agua para un conformado por prensado, teniendo en cuenta que los pavimentos cerámicos se fabrican con un 5-7 % de agua. En la Figura 2.3 se pueden ver tres ladrillos rústicos de color rojo y en la Tabla 2.1 se relacionan las normas vigentes que se aplican a los ladrillos rústicos, en las cuales se especifican los ensayos y características que han de cumplir éstos y que, por

tanto, hay que tener en cuenta a la hora de diseñar los ensayos de laboratorio para caracterizar las piezas cerámicas.

Según la norma UNE 67019 el ladrillo de pasta blanda se clasifica como manual, macizo, rugoso y caravista. La normativa vigente, UNE-EN 771-1: 2003, lo clasifica como "Pieza de arcilla cocida HD para fábricas vistas". En la Tabla 2.1., se destacan las normas más relevantes que se le aplican en función de esa definición.



Figura 2.3 Ladrillos rústicos de color rojo. Dimensiones: 23 x 11 x 3.5 cm.

NORMA UNE	Contenido
UNE-EN 771-1	Especificaciones de piezas de arcilla cocida para albañilería
UNE-EN 772-1	Resistencia característica normalizada (N/mm^2)
Anexo C UNE-EN 771-1	Absorción de agua (%)
UNE 67028 EX	Durabilidad - Resistencia a la helada (ciclos)
UNE 67029 EX	Eflorescencias
UNE 67030	Medición de las dimensiones y comprobación de la forma
UNE-EN 772-11	Succion ($\text{Kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})$)
UNE 67039 EX	Aspecto. Desconchados. Inclusiones calcáreas
UNE 67036	Expansión por humedad (mm/m)
UNE-EN 772-13	Densidad (Kg/m^3)

Tabla 2.1 Normativa UNE que regula el ladrillo de pasta blanda.

En todo proceso cerámico existen las siguientes etapas: preparación de la pasta, etapa de moldeo o conformado, etapa de secado y etapa de cocción. A lo largo de los siguientes apartados se describen cada una de estas etapas.

2.2.2.1. Preparación de la pasta

Se denomina pasta a la mezcla de distintas materias primas en las proporciones adecuadas de acuerdo al tipo de producto cerámico que se quiera obtener. Para su elaboración se han de moler las materias primas hasta conseguir una granulometría apropiada; este proceso puede hacerse tanto por vía seca como por vía húmeda, en función de la dureza y heterogeneidad del material con el que se trabaje. A esta operación le sigue un tamizado para la separación de partículas de mayor tamaño que no se hayan molido y puedan entorpecer el proceso de fabricación. La molienda se puede hacer antes de dosificar los distintos materiales que se vayan a utilizar, o después.

Una vez realizada la mezcla, se le añade el *agua de amasado* en una cantidad que varía en función de la plasticidad de las materias primas y del proceso de moldeo que se vaya a utilizar. En el prensado convencional de baldosas se trabaja con granulometrías muy finas (200–500 μm), en semiseco (5–7 % en peso de agua de amasado) y presiones de hasta 350 Kg/cm^2 . En el caso del ladrillo de pasta blanda, las materias primas se muelen en seco y admiten una granulometría de hasta 2 mm ya que se trata de un ladrillo rústico por lo que el acabado ha de ser grueso. El agua de moldeo es de 20–25 % en peso, una cantidad muy alta para un proceso de prensado y no se ejerce tanta presión en el prensado. De ahí la utilización de un desgrasante, ya que disminuye la cantidad de agua de amasado, con lo que se ahorra agua y permite manejar mejor la pasta. .

2.2.2.2. Etapa de moldeado o conformado

En esta fase se trabaja con la materia prima en estado plástico y se le da la forma deseada, como por ejemplo, ladrillo o teja. La plasticidad de la mezcla ha de ser adecuada para el producto y proceso que se vaya a seguir; resulta tan perjudicial un material excesivamente plástico como uno que no alcanza la plasticidad adecuada, de ahí, que los materiales desgrasantes resulten constituyentes esenciales en las pastas cerámicas. El conformado de las piezas se puede realizar por distintos mecanismos. En cerámica estructural se utilizan el prensado y el extrusionado. Puesto que los ladrillos de pasta blanda se moldean por prensado, explicaremos este procedimiento. El prensado consiste en rellenar un molde con la pasta cerámica y ejercer sobre ésta una presión constante para que adquiera la forma del molde y una vez conformada, desmoldarla. En función del producto deseado variará la forma y dimensiones del molde, la granulometría y plasticidad de la pasta, y la cantidad de agua de amasado. Existen dos tipos básicos de prensado: prensado en semiseco, con un 5-7 % de agua de amasado, y prensado en húmedo, con más del 15 % de agua de amasado.

El proceso de fabricación del ladrillo de pasta blanda es prensado en húmedo, con un 20-25 % de agua de amasado. La introducción de la pasta dentro del molde es "por impacto"; este procedimiento consiste en lanzar la pasta mediante una catapulta, de tal manera que el molde no se rellena de manera uniforme y da lugar a que queden huecos en las esquinas que, sumados a que la presión con la que se trabaja es menor que la empleada en otros productos, como por ejemplo las baldosas (250 Kg/cm²), da lugar a aristas peor definidas. Además, la granulometría de las partículas es más grosera que en otros procesos, pudiendo alcanzar los 2 mm de diámetro mientras que para la fabricación de otros productos, las partículas no pueden

ser de tamaños mayores a 300 μm . De esta manera, se consiguen superficies rugosas. En conjunto, el efecto que se persigue en el ladrillo de pasta blanda es darle un aspecto rugoso y poco acabado para simular un ladrillo rústico o manual, denominación por la que también se conoce el ladrillo de pasta blanda.

2.2.2.3. Etapas de secado

En la etapa de secado se seca la pieza de forma que pierda prácticamente la totalidad del agua de amasado. La temperatura que se llega a alcanzar es de 70-90 °C y se lleva a cabo en secaderos de túnel o cámaras estancas.

Se trata de una etapa delicada en la que hay que conocer bien la pasta con la que se está trabajando y su comportamiento frente al secado para evitar deformaciones e incluso roturas en las piezas. La contracción que sufren las piezas en el proceso de secado, debida a la pérdida del agua, es muy elevada en el inicio del proceso hasta que llega a un grado de humedad (denominado *punto crítico*) a partir del cual continúa perdiendo el agua pero con una menor contracción. Hasta que se llega al *punto crítico*, el proceso de secado ha de ser lento y una vez superado dicho punto se puede acelerar ya que la pérdida de agua no va acompañada de contracción. En esta etapa es determinante la mineralogía de la pasta, su granulometría y el agua de amasado. En cuanto a la mineralogía, los desgrasantes facilitan la etapa de secado disminuyendo el riesgo de roturas y deformaciones mientras que las arcillas, en función de su plasticidad, son las responsables de las contracciones sufridas por la pieza al perder el agua de amasado, siendo mayor la contracción cuanto mayor es la plasticidad. Los minerales arcillosos del grupo de las esmectitas, por su elevada plasticidad y capacidad para absorber agua, son especialmente problemáticos en esta etapa por lo que es

conveniente controlar la proporción en la que están en la mezcla. En cuanto a la granulometría, cuanto más finas son las partículas, menores son los huecos existentes entre ellas, mayor su superficie específica y la cantidad de agua que absorben, por lo que la contracción que se produce es mayor.

2.2.2.4. Etapas de cocción

Esta etapa consiste en cocer las piezas en un horno, en la industria de la cerámica estructural este proceso se realiza en grandes hornos y con temperaturas que abarcan desde los 850 °C hasta los 1150 °C. Es la fase más importante de la cerámica ya que en ella se producen una serie de transformaciones minerales y de cambios texturales responsables de las propiedades tecnológicas que adquiere el producto final y por las cuales se define. Tras la cocción, las piezas pierden la plasticidad, varían el color, aumentan considerablemente la resistencia mecánica, aumentan la dureza, son impermeables, etc.

En cuanto a las transformaciones mineralógicas se refiere, los minerales de la arcilla (filosilicatos), se convertirán en fases vítreas y cristalinas nuevas (silicatos y aluminosilicatos) que serán las que proporcionen al producto obtenido resistencia mecánica. Las principales transformaciones que ocurren durante la cocción, según Álvarez-Estrada (1986), son las siguientes:

De 30 a 120 °C se pierde la humedad higroscópica, de 120 a 300 °C se desprende el agua absorbida electrostáticamente y el agua interlaminar de algunos minerales de la arcilla como las esmectitas, entre 250 y 650 °C se produce la deshidroxilación (pérdida del agua de cristalización) de las arcillas, entre 400 y 600 °C se oxida la materia orgánica y se descomponen algunos sulfuros como las piritas, a 573 °C se produce la transformación polimórfica

del cuarzo α a cuarzo β con un aumento de su tamaño del 8 % en volumen, entre 600 y 1000 °C se descomponen los carbonatos, desprendiéndose CO₂, a partir de 900 °C se inicia la formación de nuevos minerales (entre ellos, silicatos y aluminosilicatos como gehlenita, diópsido y plagioclasas), a 980 °C se forman espinelas y comienza a contraer la masa cerámica, a 1000 °C aparece la pseudomullita o mullita primaria amorfa, entre 1050 y 1100 °C comienza la formación de vidrio a partir de los feldespatos al tiempo que continúa el crecimiento de la mullita, la contracción de la pieza, comienzan a cerrarse poros con la fase vítrea y puede darse disolución de cuarzo de grano fino.

La mineralogía y la textura final de la pieza cerámica depende de la mineralogía inicial de las materias primas, así como del proceso de cocción: temperatura, tiempo, velocidad de calentamiento y atmósfera del horno.

En el proceso industrial es importante medir la pérdida de masa por cocción (ppc) ya que está directamente relacionada con el coste energético que supone la cocción de los materiales. Los grupos OH de las arcillas, el CO₂ de los carbonatos y la materia orgánica, así como diferentes compuestos de azufre como yesos o piritas, dan lugar a la denominada pérdida de masa por cocción ya que con la temperatura estos elementos volátiles se desprenden en forma de gases.

Se denomina intervalo de gresificación de una arcilla al intervalo de temperatura en el que la contracción es máxima y la porosidad próxima al cero. Dentro del intervalo de gresificación, si se aumenta la temperatura, no varía la dimensión de la pieza. No todas las arcillas son gresificables, la mayoría de ellas funden y se deforman antes de llegar al intervalo de gresificación, como es el caso de las illitas y esmectitas. Las arcillas gresificables son las caolinitas cuando no contienen carbonatos. Éstas

presentan una contracción brusca a partir de 1000°C, en la que los poros se rellenan con fase líquida.

2.3. TECNOLOGÍA GICC. GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO

2.3.1. Centrales Térmicas GICC

Las centrales térmicas GICC (Gasificación Inducida en Ciclo Combinado) resultan de la combinación de una planta de gasificación y de una planta con un ciclo combinado. En la planta de gasificación se genera un gas a partir de un combustible sólido o líquido y en la planta de ciclo combinado se quema dicho gas, una vez limpio, para producir energía eléctrica. Se denomina ciclo combinado porque se compone de una turbina de alta eficiencia que quema el gas de síntesis (ciclo *Brayton*) y una turbina de vapor tradicional de alta eficiencia, donde también se genera electricidad al expandirse el vapor producido por los gases de escape de la turbina de gas al pasar por una caldera de recuperación de calor (ciclo *Rankine*). En el proceso de gasificación se generan partículas sólidas residuales: escorias y cenizas volantes, que a partir de ahora denominaremos con la palabra GICC para distinguirlas de las escorias y cenizas volantes generadas en el proceso de combustión del carbón de centrales térmicas eléctricas convencionales.

Lo que resulta novedoso en la industria de las centrales termoeléctricas es el desarrollo de grandes turbinas de gas de elevada eficiencia, limpias y fáciles de operar. El problema es que sólo funcionan con combustibles limpios gaseosos no pudiendo quemar directamente el carbón o el fuel-oil pesado, que son los principales combustibles de las centrales térmicas convencionales. Así pues, el proceso de gasificación es el "puente" que nos permite utilizar combustibles convencionales, como el carbón, para estas turbinas de gas eficientes, de ahí que en los últimos años se haya

desarrollado más la tecnología de gasificación, puesto que permite transformar un combustible sólido o líquido en gaseoso.

Las centrales GICC comenzaron a construirse en los años 80, en EEUU, en forma de proyectos: *Cool Water*, *Polk Power Station* y *Wabash River*. Entre los combustibles que se utilizan en el proceso de gasificación, se encuentran el carbón y el coke de petróleo. En la actualidad, sólo existen cuatro centrales GICC, en todo el mundo, que utilicen carbón como combustible, de las cuales, dos se encuentran en E.E.U.U. y las otras dos, en Europa: una en Buggenum (Holanda) y otra en Puertollano (Ciudad Real, España), de donde proceden las escorias GICC objeto de estudio. Ambas están promocionadas por la Comisión Europea a través de Programas como el *Thermie*.

Las centrales GICC son respetuosas con el medio ambiente y tienen una eficiencia mayor que las centrales convencionales. Por otro lado, al limpiar el gas de síntesis se aprovechan elementos tales como azufre y nitrógeno con lo cual las emisiones a la atmósfera son menores y se rentabiliza la planta ya que dichos elementos, además, se pueden comercializar.

Actualmente, la mejora de la tecnología GICC es un tema de gran interés debido a los beneficios que aporta al sector eléctrico. El hecho de que se esté imponiendo la tecnología GICC, a pesar de su mayor coste de inversión, y exista una tendencia a implantar centrales térmicas con tecnología GICC se debe a que éstas presentan una serie de ventajas que se resumen a continuación:

En primer lugar, citaremos las de tipo medioambiental. Existe una reducción de emisiones contaminantes en comparación con las centrales

térmicas convencionales y así emiten menos CO_2 (a causa de su alta eficiencia), y menos cantidad de SO_2 y NO_x puesto que se limpia el gas sintético antes de introducirlo en la turbina de gas ya que ésta es exigente en cuanto a las impurezas que pueda contener el gas combustible. Así, se extrae más del 99 % de azufre del gas, en forma sólida y en forma de ácido sulfúrico, para su venta, mientras que el nitrógeno se convierte parcialmente en amoníaco. Por otro lado, la cantidad de agua que utiliza una planta GICC es menos de la mitad de la que necesita una planta convencional con sistema de lavado de gases. Por último, los inquemados del combustible se encuentran casi todos vitrificados en forma de partículas vítreas (escorias y cenizas volantes) por lo que, en principio, son inertes, insolubles y además susceptibles de aprovecharse como subproductos.

Por otro lado, presentan una serie de ventajas en cuanto a su funcionamiento que se traducen en una mayor rentabilidad. Éstas son: la posibilidad de utilizar diferentes tipos de combustibles: entre otros, carbón, coque de petróleo, líquidos de refinería, biomasa, residuos sólidos urbanos, neumáticos, plásticos, residuos peligrosos, productos químicos y lodos. Son combustibles de bajo coste y su uso contribuye al cuidado del medioambiente. Presentan una eficiencia de un 45 % mientras que la eficiencia de una central convencional es del 35 % con lo que se reduce el precio del producto final. El producto final, además de electricidad, es de compuestos químicos como azufre, amoníaco, H_2 y metanol que se introducen en el mercado.

2.3.2. Proceso de Gasificación. Generación de escorias GICC

Puesto que es en el proceso de la gasificación donde se generan las escorias GICC, como residuo sólido no combustible del carbón, es en este proceso en el que nos vamos a centrar y vamos a describir.

La gasificación o combustión parcial es un proceso mediante el cual se produce un gas de síntesis compuesto por CO y H₂ además de otros compuestos minoritarios. La combustión parcial se aplica, desde hace más de 100 años, para obtener productos como el Gas Ciudad, utilizado en la calefacción e iluminación doméstica, y para la producción de compuestos químicos, como el amoníaco o el metanol.

La producción de gas a partir de carbón se realizó por primera vez en Inglaterra, en 1792. Desde entonces se ha ido desarrollando esta tecnología hasta llegar a los gasificadores actuales, entre otros, los de lecho arrastrado que son los que se utilizan en centrales térmicas GICC. Existen muchos tipos de gasificadores y una manera de clasificarlos es por la forma en que el combustible y el agente gasificante fluyen a través del gasificador. En los gasificadores de lecho arrastrado, el combustible fluye en la misma corriente que el agente gasificante (normalmente O₂) y se caracterizan por trabajar a temperaturas superiores a 1000 °C y por mantener muy poco tiempo el combustible dentro del gasificador. Estas temperaturas elevadas funden la ceniza del carbón, la cual se extrae, posteriormente, en forma de escoria GICC.

Puesto que el gas generado por gasificación se ha de limpiar antes de utilizarse, se puede utilizar cualquier tipo de combustible, sólido o líquido. Esta versatilidad en el combustible inicial es importante, ya que se pueden ir adaptando a diferentes tipos de combustible en función de las circunstancias del momento, como puede ser la situación del mercado, lo cual es una clara ventaja hoy en día que surgen tantos planteamientos respecto a la utilización de recursos naturales.

Durante el proceso de gasificación se producen diferentes reacciones: pirólisis, combustión y gasificación. De manera resumida, lo que ocurre con el

combustible al entrar en el gasificador es lo siguiente: en primer lugar, el combustible, que se introduce finamente pulverizado, se seca, con lo que se desprenden volátiles que elevan la temperatura debido a su combustión. A partir de 400 °C comienza la reacción de pirólisis o descomposición por craqueo térmico de la estructura del carbón, lo que genera un residuo sólido (*char*), líquidos (aceites) y gaseosos (CO, CO₂, H₂, CH₄, SH₂, NH₃, N₂, C_NH_M). En la reacción de pirólisis se pierde un 70 % del peso del carbón y un 50 % de poder calorífico. En la reacción de combustión se queman los gases generados anteriormente y el *char* reacciona con el oxígeno que queda hasta que se agota. A partir de 700 °C ocurren las reacciones de gasificación, el *char* que quedaba reacciona con los gases que hay (O₂, H₂O, CO₂ y H₂) y éstos también reaccionan entre ellos de forma que se produce una mezcla final de gases en los que va a predominar el CO y el H₂. (Burgos, 2000).

La diferencia entre un proceso de combustión total del carbón (central térmica convencional) y un proceso de combustión parcial o gasificación (central térmica GICC) estriba en la cantidad de O₂ aportado en forma de aire. Para la gasificación se trabaja con un defecto de aire mientras que en la combustión el carbón se quema con exceso de aire (entre 1/3 y 1/5 menos de oxígeno). El gas sintético generado además de CO y H₂ estará formado por otros componentes menores derivados del azufre y del nitrógeno del carbón.

Como ya se ha dicho, existen diferentes tipos de gasificadores. Las centrales GICC utilizan el gasificador de lecho arrastrado para maximizar la fracción de materia mineral que se extrae como escoria fundida por la parte inferior del gasificador. Ésa es la razón de que en las centrales GICC se produzca un 80 % de escoria frente a un 20 % de cenizas volantes, en contraposición a lo que ocurre con las centrales térmicas convencionales, en las que predominan las cenizas volantes sobre las escorias.

Para evitar que la escoria se deposite en el interior del gasificador, se añaden al combustible fundentes para que la escoria fundida tenga un punto de fusión y una viscosidad bajos y de esta manera pueda fluir y salir con facilidad al exterior.

Hasta aquí, se ha descrito de manera breve y general el funcionamiento de las Centrales Térmicas GICC, destacando los aspectos relacionados con la generación de escorias GICC. En el siguiente apartado, se resumen las características más relevantes de la Central GICC de Elcogas, S.A., en Puertollano, de donde proceden las escorias objeto de estudio.

2.3.3. Central Térmica GICC de Puertollano: *ELCOGAS*, S.A.

2.3.3.1. Origen y proceso productivo de la Central GICC de Puertollano

El proyecto de desarrollo de la Central Térmica con tecnología GICC en Puertollano, comenzó en el año 1992 con la creación de la compañía *Elcogas* por las empresas eléctricas: *Endesa*, *Electricité de France*, *Sevillana de Electricidad*, *Iberdrola*, *Hidroeléctrica del Cantábrico* y *Electricidad de Portugal*. Posteriormente, se fueron sumando otras compañías como *Enel* y *National Power* además de los principales suministradores de tecnología de la planta como *Siemens*. En la actualidad, la empresa pertenece al grupo *Enel* (Anonimus, 2001; Delgado, 2001).

En la Figura 2.4 se muestra una vista panorámica de la Central Térmica GICC de *Elcogas*, S.A. construida en las proximidades de Puertollano, en la provincia de Ciudad Real (Figura 2.1).



Figura 2.4 Vista panorámica de la Central Térmica GICC de Puertollano. (Fotografía cedida por la empresa Elcogas, S.A.)

En la Figura 2.5, se muestra un diagrama que esquematiza los diferentes procesos que se dan en una Central GICC y que puede aplicarse a la Central GICC de Puertollano. Se distinguen dos zonas sombreadas denominadas "Isla de Gasificación" y "Ciclo Combinado", que hacen alusión al proceso de gasificación y al proceso de combustión del gas, respectivamente. Se ha señalado en el gráfico el punto donde se generan las escorias GICC, rodeándolo con un círculo rojo. En la unidad de fraccionamiento de aire es donde se produce O_2 y N_2 , los cuales se utilizan en la planta para diferentes usos. En la Figura 2.6 se muestra un esquema del gasificador de la Central de Puertollano en el que también se ha señalado el punto donde se obtienen las escorias GICC. A continuación, se describe brevemente este proceso productivo.

La Central GICC de Elcogas, utiliza tecnología de gasificación de lecho arrastrado presurizado, utilizando como agentes gasificantes O_2 y vapor de agua y transformando el combustible sólido pulverizado en un gas de síntesis compuesto por CO y H_2 . El combustible utilizado es carbón y coque, a partes iguales con adición de un fundente (ver Apartado 2.3.3.2, en este capítulo). El

combustible se pulveriza a un tamaño de partícula inferior a 50 μm , se presuriza hasta 30 bares y, posteriormente, se transporta neumáticamente hasta el gasificador en el que entra a través de cuatro quemadores que tienen una serie de anillos por los que se introducen los agentes gasificantes: oxígeno, vapor de agua y nitrógeno. En la cámara de reacción se produce la gasificación entre 1500 y 1600 $^{\circ}\text{C}$ que consiste en una combustión incompleta que da lugar a un gas rico en H_2 y CO con contenidos menores de CO_2 , H_2O , HCN y H_2S . Las altas temperaturas funden la fracción no combustible (minerales del carbón, parte del fundente adicionado y los "inquemados" del coque).

Las escorias se forman a partir del material fundido que cae al fondo del gasificador, donde hay una balsa con agua denominada "Pozo de Inmersión", enfriándose bruscamente por lo que solidifica en forma vítrea y se disgrega en partículas. Posteriormente, un triturador reduce su tamaño de partícula.

Las cenizas volantes, en cambio, corresponden a los componentes más volátiles y partículas en suspensión que son arrastrados hacia la parte superior del gasificador por el gas. A la salida del gasificador, el gas se enfría en una tubería de enfriamiento por la que pasa una corriente a 235 $^{\circ}\text{C}$ que lo enfría rebajando su temperatura a 800 $^{\circ}\text{C}$. A medida que se van enfriando, vitrifican en forma de esferas huecas con un tamaño medio de 2 μm . Cuando el gas está a 235 $^{\circ}\text{C}$, se filtra a través de unos filtros cerámicos donde quedan capturadas las partículas sólidas y, posteriormente, se lava en un lavador tipo Venturi y se desulfura.

Existen diferentes tecnologías de gasificadores de lecho arrastrado que, como ya se ha dicho, son los utilizados en Centrales GICC. La Central GICC de Puertollano utiliza la tecnología *Prenflo*, que se puede resumir en que

la introducción del combustible es en seco, con un tamaño de partícula inferior a 0.1 mm. El tipo de carbón que admite es de bituminoso a sub-bituminoso y, por último, el agente oxidante para el proceso de gasificación es oxígeno. Esto hay que tenerlo en cuenta ya que es la única central en el mundo con tecnología *Prenflo*, las demás Centrales GICC de gasificación de carbón utilizan otras tecnologías, por lo cual las escorias que generan son diferentes a las generadas en la Central de Elcogas. Así pues, se trata de un material residual que no se ha estudiado anteriormente por lo que no existen antecedentes bibliográficos.

En cuanto al segundo proceso, el Ciclo Combinado, comienza con un proceso de limpieza del gas de síntesis producido en la gasificación. Posteriormente, se quema en una turbina de gas de alta eficiencia para generar electricidad. Los gases de escape de la turbina de gas se llevan a una caldera de recuperación de calor donde se produce vapor que, junto con el vapor producido en el proceso de gasificación, se lleva a una turbina de vapor convencional con ciclo de condensación donde se genera electricidad. El conjunto de la turbina de gas, la turbina de vapor y la caldera de recuperación de calor es lo que se denomina ciclo combinado (Figura 2.5).

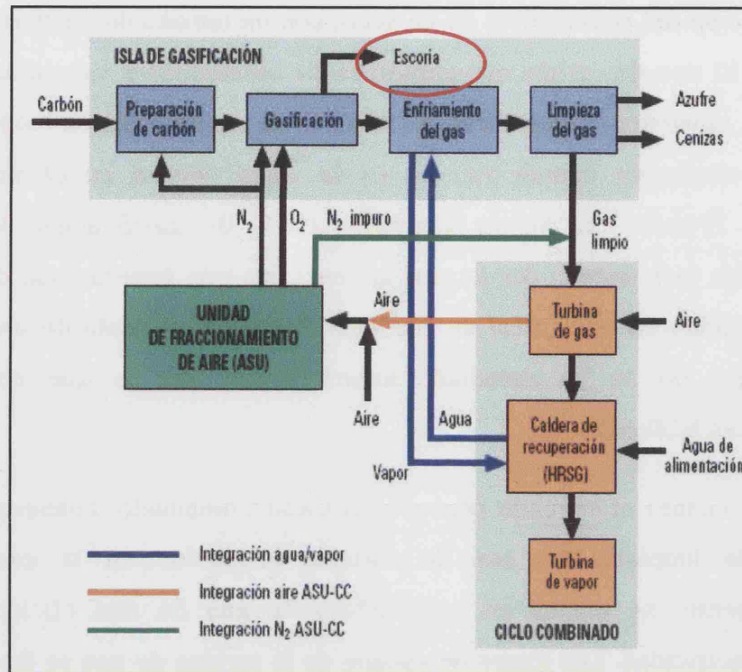


Figura 2.5 Esquema del funcionamiento de una Central Térmica GICC (Treviño, 2003).

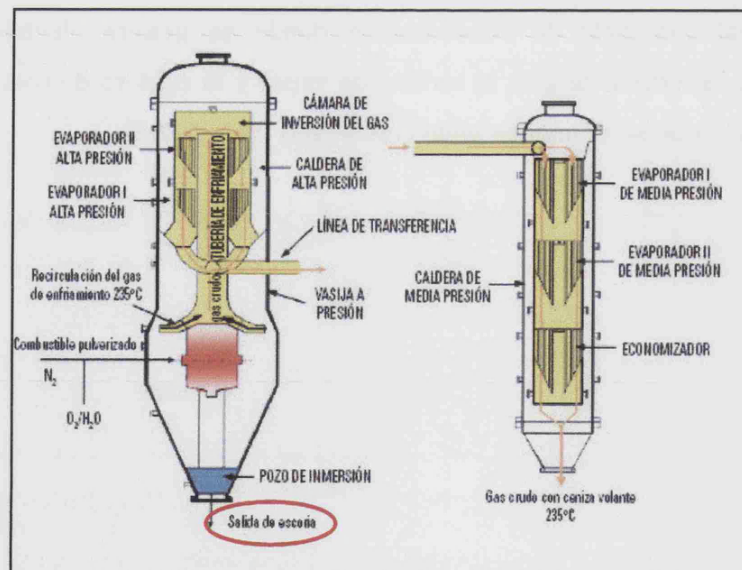


Figura 2.6 Gasificación y caldera de recuperación de calor (Treviño, 2003).

2.3.3.2. Combustible: carbón y coque de petróleo

El combustible del que se parte para realizar la gasificación en la central GICC de Puertollano, es una mezcla de carbón y coque de petróleo al 50 % a la cual se le añade un 3 % de piedra caliza que actúa como fundente. A continuación, se va a describir cada uno de los tres componentes.

El carbón procede de la mina de *ENCASUR* de Puertollano, a 18 Km de distancia. La Cuenca Carbonífera de Puertollano fue descubierta en el año 1873 y ocupa una superficie de longitud de 14 Km en dirección E-W y anchura de 4 Km en dirección N-S. Los carbones que se explotan en esta cuenca son del periodo Carbonífero, del piso Estefaniense, estando depositados sobre materiales silúricos y ordovícicos. Estos carbones corresponden a hullas bituminosas que se presentan en capas de 0.3 a 4 metros de potencia con contenidos en cenizas variables (ver Tabla 2.1) que oscilan entre el 30 y el 50 por ciento, dependiendo de la capa mineral. Tienen un poder calorífico de 3.500 a 4.000 Kcal/Kg. Entre las capas de carbón hay intercalaciones de estéril de tipo arcilloso y pizarroso, con algunas areniscas y tobas. Los minerales que contiene son: silicatos, carbonatos, sulfuros, óxidos e hidróxidos, cloruros, sulfatos, fosfatos. La pirita se transforma en hierro metálico y FeO. También hay presentes pizarras bituminosas situadas bajo la serie carbonífera las cuales se han explotado para la obtención de combustibles y aceites (Wagner, 1984, 1989, 1994; Soler, 1994).

El coque de petróleo procede de la Refinería de Repsol-YPF de Puertollano, situada a 7 Km de distancia. Tiene un bajo contenido en cenizas (ver Tabla 2.1) y un poder calorífico alto de 8.400 Kcal/Kg. Su contenido en azufre hace necesaria la desulfuración en el proceso GICC. También tiene metales pesados que se inertizan en la escoria.

A continuación, en las siguientes tablas, se indica el porcentaje de ceniza que contiene el carbón y el coque de petróleo, así como su composición química (Tabla 2.1) y mineralógica (Tabla 2.2).

	Carbón	Coque de petróleo
Ceniza total (% en peso)	40.03	0.6
SiO ₂ (%)	66.8	35.8
Al ₂ O ₃ (%)	23.1	29.9
Fe ₂ O ₃ (%)	5.3	9.3
TiO ₂ (%)	0.6	0.4
P ₂ O ₅ (%)	0.1	1.9
CaO (%)	0.3	3.6
MgO (%)	1.2	2
Na ₂ O (%)	0.2	7.3
K ₂ O (%)	2.1	1.3
SO ₃ (%)	0.3	8.5
Cl (%)	0.049	0.013

Tabla 2.1. Porcentaje de ceniza del carbón y del coque de petróleo utilizados como combustible en la Central GICC de Elcogas y composición química media de dichas cenizas.

	CARBÓN
Ceniza (%)	40.03
Quarzo	11.7
Caolinita	23.1
Mezcla de arcillas	13.2
Illita	20.2
Pirita	1.2
Carbonatos	15.4
Hematites	1
Sulfatos	1.4
No clasificados	12.8

Tabla 2.2. Porcentaje de cenizas del carbón utilizado como combustible en la Central GICC de Elcogas y composición mineralógica media de dichas cenizas

La caliza que se adiciona como fundente tiene una pureza de un 95 % y se añade a la mezcla en un 2.5-3 %. Su función es que la escoria resultante tenga un punto de fusión menor, al contener más elementos alcalinos, y no sea tan viscosa para que fluidifique mejor y se pueda retirar bien del gasificador sin acumularse en las paredes del mismo. Además, al descomponerse la calcita en CaO y CO_2 , este último contribuye en la pirólisis del carbón y el CaO se incorpora a la matriz vítrea de la escoria.

La mezcla del carbón, coque de petróleo y caliza se tritura en molinos hasta conseguir un tamaño de partícula inferior a 50-60 μm y se seca hasta un 2 % de humedad. Posteriormente, se presuriza a 30 bares y se transporta neumáticamente al gasificador.

2.3.3.3. Escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano

La naturaleza de las escorias y de las cenizas volantes depende de la materia mineral del carbón así como de los "inquemados" del coque de petróleo. La materia mineral del carbón constituye lo que se denomina "cenizas del carbón" y es lo que no se quema en el gasificador.

Las cenizas volantes y la escoria, si bien son obtenidas durante la gasificación a partir de la misma materia mineral, son diferentes entre sí en cuanto a granulometría, forma, composición química y propiedades. Las cenizas volantes son un polvo vítreo muy fino de color grisáceo, sus partículas son esféricas y con tamaño medio de 2 μm , mientras que las escorias tienen un tamaño de partícula entre 1 mm - 10 mm, son de color negro y tienen brillo vítreo, fractura concoidea, y poros circulares de desgasificación en su superficie (Figura 2.7).

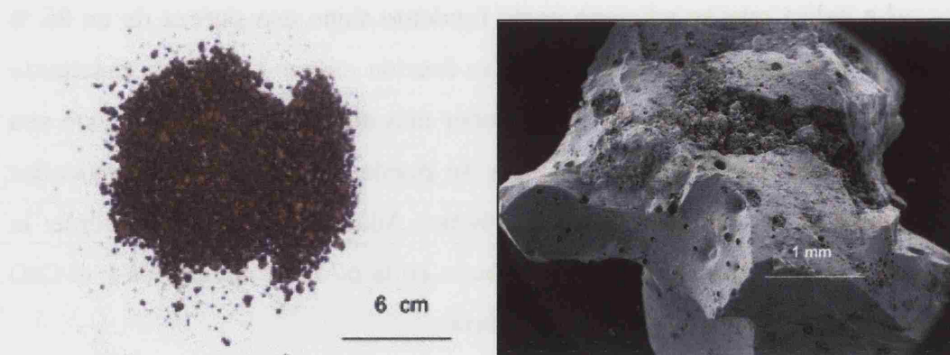


Figura 2.7 A) Fotografía de una muestra de escoria GICC. B) Grano de escoria visto con Microscopio Electrónico de Barrido.

Puesto que tanto el proceso industrial como el combustible de partida de las centrales GICC son diferentes a los de las centrales convencionales, los productos residuales de cada una de ellas también son distintos, por lo que poseen propiedades físico-químicas diferentes y han de ser estudiadas con detenimiento para encontrar distintos campos de aplicación y que sean aprovechables.

Las cantidades relativas de cenizas y escorias obtenidas también difieren de unas centrales a otras: mientras que en las centrales convencionales se produce un 80 % de los residuos en forma de ceniza volante y un 20 % en forma de escorias, en las centrales GICC esta proporción se invierte, de manera que se obtiene una cantidad mayor de escorias que de cenizas volantes. Por este motivo, los estudios que aparecen sobre residuos generados en centrales térmicas convencionales, y que podrían servirnos como base al estudio que se pretende, hacen referencia a las cenizas volantes que son el material predominante.

Por ello, se hace necesario caracterizar la escoria GICC con vistas a encontrarle una aplicación. El Grupo de Mineralogía Aplicada de la

Universidad de Castilla-La Mancha, ha caracterizado e investigado diferentes campos de aplicación de las escorias GICC de Puertollano, al amparo de diferentes Proyectos de Investigación y en colaboración con la empresa Elcogas, S.A. y con otros Grupos de Investigación, como el Grupo de Materiales Vítreos y Vitrocerámicos del Instituto de la Construcción "Eduardo Torroja" del CSIC (Acosta *et al.*, 2001a, 2001b, 2002a, 2002b, 2002c; Aineto *et al.*, 2004, 2006a, 2006b, 2006c; Aineto, 2009; Burgos, 2000; Font *et al.*, 2001, 2005).

En la Tabla 2.3 se relaciona una media de la composición química de la escoria GICC.

% en peso	Valor promedio	Desviación standard
SiO ₂	56,7	2,6
Al ₂ O ₃	21,8	2,2
CaO	9,3	2,3
Fe ₂ O ₃	4,8	0,6
K ₂ O	2,1	0,3
SO ₃	1,4	0,3
MgO	1	0,1
Na ₂ O	0,3	0,1
TiO ₂	0,6	0,1
P ₂ O ₅	0,1	0,1
MnO	0,1	0,1
Ppc	2,7	2,1

Tabla 2.3. Valores medios de los elementos mayores que componen la escoria GICC de la Central Térmica GICC de Elcogas..S.S. Ppc: pérdida de peso por calcinación a 1050 °C. (Acosta *et al.*, 2001).

En este análisis se pone de manifiesto que los elementos más variables son la sílice, la alúmina, la pérdida por calcinación y el óxido de calcio. La pérdida por calcinación se debe a los inquemados asociados a la escoria y la variación en el CaO está directamente relacionada con la adición caliza, en calidad de fundente, al combustible.

En la Figura 2.8 se representa la curva acumulada de la distribución granulométrica de la escoria. El 40 % de la muestra es de tamaño arena-gravilla (2-20 mm) y el resto tamaño arena. Esto representa una granulometría demasiado gruesa para un proceso de extrusionado por lo que la escoria debería ser molida a escala industrial. Su dureza y abrasividad es un condicionante en este aspecto ya que resulta costosa, económica y técnicamente, su molienda a granulometrías inferiores a las 300 μm . Por esta razón se ha encaminado este trabajo al ladrillo de pasta blanda prensado que admite granulometrías gruesas, de hasta 5 mm, con lo que la escoria se puede cribar o bien moler someramente.

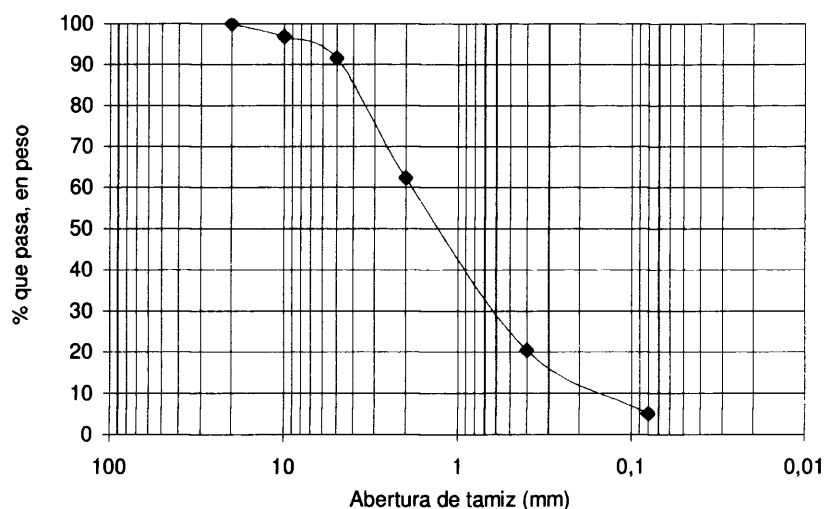


Figura 2.8 Curva granulométrica de la escoria GICC

2.3.3.4. Aplicaciones de los residuos sólidos de centrales térmicas convencionales

El grueso de la bibliografía existente sobre la utilización de residuos sólidos (escorias y cenizas volantes) de centrales térmicas está referido a las cenizas volantes. Esto se debe a que en las centrales convencionales éstas representan más del 80 % de producción de los residuos, mientras que las escorias constituyen tan sólo el 20 % restante. Las cenizas volantes se introducen prácticamente en su totalidad en cementos y hormigones debido a sus propiedades puzolánicas y composición química. En cuanto a las escorias, puesto que no representa un volumen muy grande, se destinan a vertederos y se utilizan de manera puntual como arenas en prefabricados de cemento.

Los primeros trabajos de investigación encaminados a encontrar campos de aplicación para los residuos generados por las centrales termoeléctricas, en concreto las cenizas volantes, se deben al Profesor Davis en Estados Unidos (Alonso y Luxán, 1995). El principal destino que han tenido y tienen éstas es como constituyentes del cemento si bien, se han hecho investigaciones con cenizas volantes convencionales en cerámica estructural (Parras, 1996; Pimraksa *et al.*, 2000). Sin embargo, no se encuentran muchos datos en la bibliografía acerca del aprovechamiento de escorias convencionales, por ser éste un residuo menos abundante, ni de las escorias GICC, por ser estas últimas un material reciente.

Esto en lo referente a escorias y cenizas convencionales, en cuanto a las GICC, la distribución en el volumen que se genera se invierte: las escorias GICC representan un 80 % del total de los residuos sólidos y las cenizas volantes GICC el 20 % restante. Al ser más problemático el depósito de las cenizas y también su vertido y al existir más bibliografía y campos de aplicación, así como mercado para las cenizas volantes, existe mucha más

bibliografía y referencias sobre las cenizas GICC que sobre las escorias. Sin embargo, al generarse un volumen importante de estas últimas se necesita investigar para encontrar campos de aplicación.

A lo anteriormente dicho se suma que las centrales GICC americanas tienen diferentes tecnologías de gasificación y el combustible se alimenta en forma líquida, mientras que las europeas presentan alimentación seca del combustible. Este dato es importante ya que la forma de alimentación del combustible influye en la generación y tipo de escoria formada, así como el tipo de combustible y la tecnología de gasificación. Es por esta razón por la que se generan diferentes tipos de escorias GICC, con características y propiedades distintas, por lo que no tenemos referencias para comparar con las escorias GICC de Puertollano.

Por tanto, es la primera vez que se introducen escorias GICC en ladrillos cerámicos para la construcción.

3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

En este capítulo se definen los materiales con los que se va a trabajar, las arcillas de Santa Cruz de Mudela y la escoria GICC de Puertollano, se explica cómo se ha llevado a cabo la toma de muestras y se relacionan las técnicas y metodologías utilizadas para su caracterización. Asimismo, se describe cómo se ha procedido en la elaboración y estudio de los materiales cerámicos obtenidos a partir de las materias primas, en nuestro caso, probetas realizadas por prensado en laboratorio.

Las materias primas utilizadas son: materiales arcillosos de una cantera de Santa Cruz de Mudela y la escoria GICC de la Central Térmica GICC de Puertollano. Los resultados de su caracterización se exponen en el capítulo 4. Una vez caracterizadas estas dos materias primas, se formulan mezclas con las arcillas y la escoria. Con estas mezclas se elaboran piezas cerámicas sobre las que se realizan diferentes ensayos de caracterización y tecnológicos. Los resultados de los ensayos se reflejan en el apartado 4.3 del capítulo 4 en el que se estudian dichos resultados y se compara el comportamiento cerámico de las piezas elaboradas a partir de arcilla sin escoria con el de las piezas elaboradas con arcilla y escoria.

Así pues, se destacan las siguientes etapas en el desarrollo de este trabajo:

- Toma de muestras de las materias primas: arcillas y escorias GICC
- Identificación y caracterización de las materias primas
- Formulación de mezclas con arcillas y escoria GICC añadida
- Fabricación de piezas cerámicas por prensado en el laboratorio con las mezclas formuladas

- Caracterización y estudio de los materiales cerámicos realizados
- Comparación del comportamiento cerámico entre las piezas cerámicas con y sin escoria GICC

Los análisis de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Análisis por Sedigraf, Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico y Microscopía Óptica de Calefacción se han llevado a cabo en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada del IRICA (Instituto Regional de Investigación y Ciencia Aplicada) de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM), en Ciudad Real. La elaboración de probetas cerámicas y ensayos tecnológicos se han realizado en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha, en Ciudad Real. El estudio con Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión se ha hecho en el CAI de Microscopía Electrónica "Luis Bru" de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). La preparación de láminas delgadas de las piezas cerámicas cocidas, así como su estudio con el Microscopio Óptico Petrográfico, se ha llevado a cabo en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la UCM. Los ensayos mecánicos de resistencia se han efectuado en la Escuela Técnica Superior de Caminos de la UCLM, en Ciudad Real. Los ensayos de desvitrificación de la escoria se han desarrollado en el Laboratorio de Materiales Vítreos y Vitrocerámicos del Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" del CSIC, en Madrid.

3.1. TOMA DE MUESTRAS DE LAS MATERIAS PRIMAS

Los materiales utilizados para realizar la presente investigación son: las arcillas cedidas por la empresa *Rústicos La Mancha, S.A.* de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) y las escorias GICC cedidas por la Central Térmica GICC de *Elcogas, S.A.*, en Puertollano (Ciudad Real).

3.1.1. Arcillas de Santa Cruz de Mudela

Todos los materiales arcillosos utilizados en esta investigación han sido cedidos por la empresa *Rústicos La Mancha, S.A.*, por ser la empresa interesada en la incorporación de materiales GICC y por ser esos materiales arcillosos los que se utilizan en su proceso de producción industrial. Esta empresa posee una fábrica de ladrillos prensados de pasta blanda y una cantera de arcillas en Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real), por lo que los materiales arcillosos con los que se va a trabajar proceden de esta cantera, en el Salobral (ver Figuras 2.1 y 2.2 en capítulo 2, para su localización). A lo largo de la presente memoria nos referiremos a ellos como arcillas de Santa Cruz de Mudela, puesto que son representativos de los materiales arcillosos de la zona.

Las muestras utilizadas para la caracterización mineralógica y química de estas arcillas se tomaron de la cantera, mientras que las muestras para la elaboración de materiales cerámicos en laboratorio se tomaron de los acopios de arcilla que posee la fábrica de *Rústicos La Mancha, S.A.*

A partir de una campaña de sondeos realizada al amparo de un Proyecto de Investigación de la Universidad de Castilla-La Mancha, se realizó un muestreo completo de la serie de arcillas que constituye la cuenca sedimentaria hasta el techo de las pizarras. De los testigos de los sondeos se

tomaron muestras de arcillas para su identificación y caracterización: análisis mineralógico (DRX), análisis químico (FRX), análisis térmicos (ATD-TG) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y de Transmisión (MET). Los resultados de estos estudios permitieron distinguir diferentes niveles estratigráficos. Posteriormente, se seleccionaron unas muestras representativas para su caracterización tecnológica.

En el proceso industrial cerámico, una vez extraída la arcilla de la cantera, ésta se extiende a lo largo de grandes superficies y se va removiendo durante un año en lo que se denomina “proceso de maduración” con la finalidad de que se homogenice. Posteriormente, se transporta hasta la fábrica donde se deposita, a cielo abierto, en diferentes acopios que se distinguen por sus propiedades cerámicas (color de cocción, plasticidad, etc.). Es de dichos acopios de donde se ha tomado el material que se ha considerado necesario para elaborar las piezas cerámicas (5 Kg) y sobre el que se ha realizado la caracterización tecnológica de las arcillas que ha consistido en determinar su granulometría, plasticidad y su comportamiento térmico, para lo que se ha utilizado Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico y Microscopía Óptica de Calefacción. Puesto que en los acopios las arcillas se encuentran con terrones de hasta 7 cm de diámetro, el material tomado de los acopios se trituroó con una machacadora de mandíbulas y, posteriormente, con un mortero de ágata hasta conseguir una granulometría inferior a 300 μm que es la necesaria para fabricar probetas cerámicas en el laboratorio.

3.1.2. Escoria GICC de Puertollano

La escoria objeto de este estudio procede de los acopios de la central térmica GICC de *Elcogas, S.A.* La escoria se recoge en la misma balsa de agua en la que cae fundida y se forma, a la salida del gasificador y se deposita en acopios en el patio de la Central. Se trata de un material vítreo, granular, con granulometría de arena (entre 0.1 y 10 mm), formado por el enfriamiento brusco del residuo fundido que se origina en el proceso de gasificación. Es de color negro con brillo vítreo.

Para obtener un “todo-uno” homogéneo de la escoria GICC y trabajar con él a lo largo de toda la investigación, se trituró con una machacadora de mandíbulas por debajo de 5 mm y, posteriormente, se molió con un molino de ágata hasta conseguir una granulometría inferior a 300 μm . Con esta muestra de escoria se han llevado a cabo los análisis de caracterización así como los tecnológicos y se ha utilizado como aditivo para elaborar las probetas cerámicas y así conocer su comportamiento cerámico.

La caracterización de la escoria se ha realizado mediante Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, medida de propiedades físico-químicas, análisis granulométrico y estudio del comportamiento térmico con Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico y con Microscopía Óptica de Calefacción.

3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas que se describen a continuación se han empleado para la caracterización de las materias primas (arcillas y escoria GICC), para el estudio de las mezclas cerámicas y para la caracterización de las piezas cerámicas cocidas.

3.2.1. Análisis mineralógico

La composición mineralógica se ha determinado por Difracción de Rayos X (DRX). Con esta técnica podemos conocer las fases minerales de las materias primas y también los minerales de neoformación que aparecen en las probetas cerámicas cocidas, lo que nos permite estudiar las transformaciones mineralógicas ocurridas en el proceso cerámico a diferentes temperaturas, así como la evolución mineralógica de los granos de escoria GICC. Así pues, se han caracterizado mediante DRX tanto las materias primas, escoria y arcillas, como las piezas cerámicas cocidas para el estudio de las fases minerales de alta temperatura. La cantidad de muestra necesaria para realizar este ensayo es de apenas 1 g de muestra molida a un tamaño inferior de 50 μm .

Para su análisis, la escoria se ha preparado en polvo, realizando una molienda con un molino de ágata mecánico y posteriormente manual hasta reducir el tamaño de grano a 50 μm .

Para el análisis de las muestras arcillosas, éstas se han preparado de dos maneras: muestras en polvo y agregados orientados. Las muestras en polvo son representativas del total de la muestra y se han molido a tamaños inferiores a 50 μm , con el fin de conocer la composición mineralógica total del material arcilloso.

Para identificar los minerales de la arcilla se han realizado los análisis sobre agregados orientados de la fracción arcilla (fracción menor a $2\mu\text{m}$). De cada muestra arcillosa se han preparado tres agregados orientados, secándose al aire: uno no se ha sometido a ningún tratamiento (AO), otro se ha solvatado en atmósfera saturada con etilen-glicol durante 48 horas (AO-EG) y el tercero se ha sometido a un tratamiento térmico de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas (AO-TT). Detalles del procedimiento de estos tratamientos se pueden encontrar en Brunton (1955) y Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego (1961). El agregado orientado se prepara depositando 12 ml, aproximadamente, de suspensión acuosa de la fracción arcilla en un portaobjetos, lo cual permite que, cuando el agua se evapore, los cristales laminares de los minerales de la arcilla queden orientados paralelos a las láminas, es decir, que la dirección [001] sea perpendicular a la superficie del portaobjetos, reforzándose así las reflexiones basales.

La extracción de la fracción arcilla se ha realizado teniendo en cuenta la ley de Stokes que considera las partículas esféricas y de la misma densidad, con lo que en una suspensión dejada en reposo, las partículas de mayor tamaño son las primeras en depositarse, mientras que las de menor tamaño se mantienen en suspensión. El procedimiento seguido ha sido el siguiente: en un recipiente de 30 cm de altura y 10 cm de diámetro, se prepara una suspensión acuosa con 25 g de la muestra de arcilla y 1 l de agua destilada al que se añaden 15 ml de una suspensión 1M de hexametafosfato sódico como dispersante para evitar que las partículas de arcilla se aglomeren. Se agita con una varilla mecánica hasta obtener una suspensión estable y se deja reposar durante 8 horas, tras las cuales se extraen los 10 cm superiores de la suspensión en los que se encuentran las partículas inferiores a $2\mu\text{m}$, que constituyen la fracción arcilla que se quiere identificar.

La eliminación de los carbonatos contenidos en algunas muestras se ha realizado con ácido acético siguiendo el método descrito por Moore y Reynolds (1989).

Estos análisis se han llevado a cabo en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha, en Ciudad Real. El equipo utilizado ha sido un difractómetro de marca PANalytical (PHILIPS), modelo X'Pert MPD, con rendija automática de divergencia y monocromador de grafito, aplicando la longitud de onda de la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). La intensidad que se obtiene con el patrón de Silicio es de 5000 cuentas, con este equipo. Las condiciones de trabajo empleadas en el registro de cada uno de los barridos se reflejan en la Tabla 3.1.

El software de registro y tratamiento de los difractogramas utilizado, es el programa *X'Pert Line* de Phillips. La identificación de los distintos minerales se ha realizado por comparación con las fichas de la ASTM (American Society for Testing and Materials) recopiladas por el "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS, 1974a, 1974b y 1980).

VARIABLE	VALOR UTILIZADO
Intervalo de exploración	3 - 75 ° 2 θ
Tiempo de Integración	0.4 s
Velocidad de Barrido	1 °2 θ /s

Tabla 3.1 Condiciones de realización de los análisis de polvo de Difracción de Rayos X.

Posteriormente a la identificación de las fases minerales, se ha realizado una estimación semicuantitativa de las mismas, siguiendo el método de los poderes reflectantes (Schultz, 1964 y Martín Pozas, 1968).

Los valores resultantes no son absolutos sino relativos y nos permiten comparar unas muestras con otras, reflejando el porcentaje de cada mineral respecto al total de minerales identificados. Los distintos autores asignan a las reflexiones más importantes de cada mineral un poder reflectante. Los poderes reflectantes utilizados, así como los autores que los proponen, se recogen en la Tabla 3.2 y en la Tabla 3.3.

MINERAL	REFLEXIÓN (Å)	PODER REFLECTANTE	AUTOR
Filosilicatos	4.45	0.10	Schultz (1964)
Filosilicatos (+ Sm)	4.45	0.15	Schultz (1964)
Quarzo	3.33	2	Schultz (1964)
Quarzo (+ illita)	4.26	1.5	Diebold et al. (1963)
Feldespato	3.19	1	Schultz (1964)
Calcita	3.03	1	Diebold et al. (1963)
Dolomita	2.89	1	Diebold et al. (1963)

Tabla 3.2 Poderes reflectantes aplicados a los análisis de DRX de muestras en polvo. (Sm: esmectita)

MINERAL	REFLEXIÓN (Å)	PODER REFLECTANTE	AUTOR
Illita	10	1	Van der Merel (1966)
Illita	5	0.65	Neto (1983)
Caolinita	7	2	Martín Pozas (1968)
Esmectita	14	4	Biscaye (1965)
Illita/Esmectita	10	2.5	Ortega (1978)
Clorita	4.7	0.80	Neto (1983)

Tabla 3.3 Poderes reflectantes aplicados a los análisis de DRX de agregados orientados

3.2.2. Análisis químico

El análisis químico de las muestras de escoria y de arcillas se ha realizado mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX). Estos análisis se han llevado a cabo en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha, en Ciudad Real.

Cuando irradiamos un material con Rayos X éste produce una radiación secundaria de Rayos X denominada fluorescencia. Cada elemento de la tabla periódica emite un espectro característico por lo que el análisis de esta radiación de fluorescencia nos permite conocer los elementos que componen la muestra irradiada. Con esta técnica se pueden identificar la mayoría de los elementos, a partir del Li (N=3).

El equipo utilizado es de marca Philips y el análisis es semicuantitativo. La muestra se ha preparado en forma de pastilla prensada a partir de 7 g de muestra, representativos de las muestras de escoria y de cada una de las arcillas sin ningún tratamiento previo, excepto la molienda realizada para conseguir una granulometría inferior a 0.032 mm. Los resultados obtenidos se expresan, en el caso de los elementos mayores, en forma de óxidos y en tanto por ciento en peso, y en el caso de elementos menores o traza, se da el elemento en forma de ppm o ppb.

3.2.3. Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico

Con el Análisis Térmico Diferencial (ATD) se miden las variaciones de temperatura que sufre la muestra al ser sometida a un calentamiento progresivo a causa de distintas reacciones y procesos que ocurren en su interior. Las reacciones exotérmicas y endotérmicas se manifiestan en los diagramas como mínimos (endotérmicas) y máximos (exotérmicas). El Análisis Térmico Gravimétrico (TG) nos permite medir las variaciones de peso que experimenta la muestra al ser calentada de manera progresiva. Estas variaciones en las propiedades físicas de la muestra se deben a los distintos procesos que tienen lugar en su interior y están en función de su composición mineralógica y de la temperatura, por lo que esta técnica permite deducir la mineralogía de las muestras, además de conocer su comportamiento térmico, resultando un complemento a la Difracción de Rayos X. Es por esta razón que se ha incluido en el apartado de caracterización y no junto al resto de técnicas de análisis térmicos.

Los análisis de ATD-TG se han realizado a las arcillas, a la escoria GICC y a las mezclas formuladas a partir de dichas arcillas y escoria. Para su realización se requiere muy poca cantidad de muestra, del orden de 20 mg. Las muestras se han molido hasta alcanzar una granulometría inferior a 100 μm y se han introducido en el horno en crisoles de platino que, en este caso, proporcionan mayor información que los crisoles de alúmina.

Se ha utilizado un equipo Setaram TGDTA-92 equipado con un horno de grafito y se ha trabajado en atmósfera de aire y argón, con una velocidad de calentamiento de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 1300 $^{\circ}\text{C}$. Las transformaciones cerámicas que sufre un material arcilloso con carbonatos y que son detectadas con esta técnica, se resumen en la Tabla 3.4.

Temperatura (°C)	Pico	Reacción	Mineral/Sustancia
74	End	Deshidratación del agua de adsorción	Agua
120-300	End	Deshidratación de agua de absorción y cristalización	Agua de filosilicatos
500	End	Deshidroxilación	Caolinita Illita
573	End	Transformación polimórfica	Cuarzo
600	End	Descomposición	Óxido de Mg de la dolomita
800	End	Descomposición	Óxido de Ca de dolomita y calcita
900	Exo/End	Descomposición Cristalización	Filosilicatos Silicatos cálcicos y magnésicos
1000	End	Comienzo cristalización	Espinelas, pseudomullita, silicatos y aluminosilicatos cálcicos y magnésicos

Tabla 3.4 Principales reacciones cerámicas por acción de la temperatura. End: endotérmico. Exo: Exotérmico.

3.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) consiste en “iluminar” la muestra con un haz de electrones con energía entre 1 y 40 KeV focalizado sobre la superficie a estudiar, que describe barridos según líneas paralelas a la superficie. Como consecuencia de la interacción del haz de electrones con la muestra, ésta emite electrones secundarios y electrones retrodispersados, los cuales proporcionan información sobre su topografía (electrones secundarios) y sobre su composición química (electrones retrodispersados). La imagen obtenida es tridimensional y muy útil en la identificación de texturas y formas de los granos minerales. Para que se produzca la señal las muestras tienen que ser conductoras por lo que se metalizan depositando sobre ellas una fina película de oro. Con esta técnica podemos observar imágenes hasta con 100.000 aumentos.

El microscopio electrónico lleva acoplado un sistema de análisis por energías dispersivas acoplado (EDS) que nos permite conocer los elementos mayoritarios en un punto de la imagen, si bien este análisis es semicuantitativo debido al poder de penetración del haz de electrones, ya que si el grano mineral que se quiere analizar no es suficientemente grande, el haz de electrones puede atravesarlo e integrar en el análisis más de un grano mineral, a pesar de lo cual, es una herramienta muy útil a la hora de describir e identificar el origen de los minerales objeto de estudio, ya que podemos asignar a un cristal con un hábito determinado una composición química aproximada.

Se ha utilizado tanto para la observación de la morfología de los minerales de las muestras arcillosas, como para la observación de la morfología de los granos de escoria en el interior de las piezas cerámicas cocidas, lo cual permite observar los cambios sufridos a causa del incremento de temperatura. Se ha estudiado el grado de cocción, la textura, las cristalizaciones de minerales de neoformación, la formación y evolución de poros, así como la evolución de la morfología de los granos de escoria y su interacción con la matriz cerámica.

Las muestras arcillosas se han preparado sobre un portamuestras de aluminio pegadas con un adhesivo de carbono. Se ha realizado un corte fresco obteniendo porciones representativas de 0.5 mm de diámetro, aproximadamente.

El estudio del interior de las probetas cerámicas cocidas se ha realizado sobre cortes transversales de las mismas pulidos con carborundo. Posteriormente a su pulido se han lavado con ultrasonidos y se han secado en estufa a 105 °C durante 24 horas.

La metalización se ha realizado, en todos los casos, con una metalizadora K 550 Sputter Coater y ha consistido en vaporizar una película de oro durante 2 minutos sobre las muestras.

Estos estudios se han llevado a cabo en el CAI de Microscopía Electrónica “Luis Bru” de la Universidad Complutense de Madrid. Se ha utilizado un equipo PHILIPS XL-30 (Scanning Electron Microscope) con un sistema de análisis por energías dispersivas acoplado, EDS-EDAX. Se ha trabajado a 40 kV, con electrones secundarios y retrodispersados y en un intervalo de 100 y 75.000 aumentos. Además, para obtener mayor resolución de las imágenes, se ha utilizado un equipo JEOL JSM-6330F (Field Emission Scanning Electron Microscope), con el que se ha trabajado a 10 kV, wd 15 mm y con SEI.

3.2.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

En el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) se trabaja con un haz de electrones de alta energía (200 kV) que atraviesa la muestra, por ello se llama de transmisión. La muestra ha de prepararse de forma que sea transparente a los electrones. Parte de los electrones, al atravesar la muestra, no varían su trayectoria ni su energía (electrones transmitidos) mientras que otra parte son desviados (electrones dispersados). Ambas radiaciones suministran información complementaria. Asimismo, el equipo lleva acoplado un sistema de análisis.

La microscopía electrónica de transmisión permite ver imágenes con mayor resolución y aumentos que la Microscopía Electrónica de Barrido además de obtener análisis químicos precisos de los minerales constituyentes de la muestra. Las imágenes obtenidas se ven en dos dimensiones, en una pantalla fluorescente y nos permiten estudiar la forma de los cristales. En

nuestro caso se han aprovechado tanto los análisis químicos puntuales como las imágenes para completar la caracterización de los minerales de las muestras arcillosas. Esta técnica es especialmente adecuada para determinar la composición química de los filosilicatos ya que es la única que permite realizar análisis puntuales de partículas individuales extremadamente pequeñas. Mientras que la Fluorescencia de Rayos X da información de la composición global de la muestra, la Microscopía Electrónica de Transmisión permite determinar la composición química de un filosilicato y a partir de ésta deducir su fórmula estructural.

Los análisis se han llevado a cabo en el Centro de Microscopía Electrónica "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid, con un equipo Jeol, modelo 2000-FX de 200 kV. El microscopio tiene incorporado un espectrómetro de energías dispersivas de Rayos X marca OXFORD ISIS con una resolución de 136 eV a 5.39 KeV y el software para análisis cuantitativos.

Para su estudio, la muestra se dispersa en acetona o butanol. Esa suspensión se disgrega con ultrasonidos tras lo cual se deposita una gota de la misma sobre una "rejilla" de Cu cubierta por una membrana de gel rígido denominado collodion que después se vaporiza con carbón. Estas dos capas de collodion y carbón aparecen en las fotografías como una membrana perforada debajo de los cristales minerales.

3.3. CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA DE LAS MATERIAS PRIMAS

Las técnicas que a continuación se describen están encaminadas a la caracterización físico-química y tecnológica de las materias primas con el fin de conocer su comportamiento cerámico, en el caso de las arcillas de Santa Cruz de Mudela, y térmico, en el caso de las escorias GICC.

3.3.1. Análisis granulométrico

El tamaño de las partículas de las materias primas de un proceso cerámico, así como su distribución granulométrica, es muy importante ya que influye en las diferentes etapas del proceso: en la etapa de moldeo, determina la manejabilidad de la materia prima y el grado de compactación y empaquetamiento de las probetas prensadas; en la etapa de secado, influye en la velocidad y dificultad del mismo; en la etapa de cocción, el grado de empaquetamiento conseguido en el prensado favorece la sinterización, fusión e interacción que se da entre las diferentes partículas que componen la pieza lo cual está en relación directa con la formación de nuevas fases minerales durante la cocción. Todos estos factores influyen en las propiedades del producto final tales como porosidad, tamaño de poro, resistencia mecánica, contracción lineal y por tanto, en su comportamiento cerámico. De ahí la importancia de conocer la granulometría de las materias primas.

Existen numerosas técnicas para determinar la distribución granulométrica de un material. Orts *et al.* (1993.a,b) hacen una revisión de los distintos métodos existentes y su aplicación en la industria cerámica. Los resultados que se obtienen con cada uno de ellos no son comparables ya que se basan en distintos principios físicos y en la mayoría de los casos no miden el tamaño de las partículas directamente sino que lo hacen de forma indirecta,

midiendo otra propiedad relacionada con el tamaño. Concluyen que para la caracterización de materiales arcillosos es correcto utilizar técnicas de sedimentación por vía húmeda como la técnica de Sedigraph, por lo que ésta es la técnica que se ha seguido en esta investigación.

El análisis granulométrico se ha realizado sobre las muestras de escoria y de arcilla ya trituradas, con tamaños inferiores a 0.62 mm, puesto que ésta es la granulometría con la que van a realizarse las piezas y, por tanto, la que va a determinar el comportamiento cerámico. Se ha llevado a cabo por medio de baterías de tamices, para las fracciones más gruesas y con un analizador de partículas Micromeritics-SediGraph 5100 (V3.05), para las fracciones inferiores a 300 μm . El equipo tiene un rango de medida que abarca desde las 300 hasta las 0.02 μm .

La preparación de la muestra consiste en separar con un tamiz la fracción inferior a 300 μm y preparar una suspensión con 3 g de muestra en 50 ml de una disolución de hexametáfosfato sódico al 0.18 %. La muestra se disgrega por agitación en un agitador magnético.

En el caso de la escoria molida, el ensayo se ha realizado sobre 100 g de muestra, por vía seca, con batería de tamices hasta las 80 μm . La luz de malla de los tamices utilizados ha sido: 0.63, 0.50, 0.32, 0.16 y 0.08 mm. Se han pesado las fracciones retenidas en cada tamiz y se ha elaborado una curva acumulada que expresa el porcentaje en peso del material que pasa por cada uno de los tamices. La fracción inferior a 0.08 mm se ha medido por vía húmeda con el Sedigraf, preparando una suspensión de 3 g de muestra en 50 ml de hexametáfosfato sódico al 0.18 %.

En el caso de las arcillas el ensayo se ha realizado por vía húmeda de la siguiente forma: se toman 50 gramos de muestra, se tamizan por vía húmeda por un tamiz de 200 μm para cuantificar lo que queda retenido. La

distribución granulométrica de la fracción inferior a 200 μm , se ha realizado con el Sedigraf.

Para la denominación de cada una de las fracciones granulométricas obtenidas, se va a seguir la nomenclatura de la Norma DIN 4022 (Tabla 3.5).

Fracción		Tamaño de partícula
ARENA	Gruesa	0.6 - 2 mm
	Media	200 μm - 0.6 mm
	Fina	60 - 200 μm
LIMO	Grueso	20 - 60 μm
	Medio	6 - 20 μm
	Fino	2 - 6 μm
ARCILLA		< 2 μm

Tabla 3.5 Clasificación granulométrica según Norma DIN 4022.

3.3.2. Determinación de la plasticidad (Límites de Atterberg)

La plasticidad es la propiedad más importante y característica de las arcillas, gracias a la cual son moldeables cuando se mezclan con agua, pudiendo darles la forma que queramos y manteniendo esta forma de manera indefinida una vez cocidas. Es la propiedad por la que las arcillas se distinguen del resto de los materiales y, en definitiva, la propiedad en la que se basa la industria cerámica. Depende de la mineralogía y la granulometría de la muestra, fundamentalmente.

La plasticidad se debe a la cohesión entre los constituyentes *sólido* y *líquido*, los cuales forman una masa uniforme en la que el líquido actúa como lubricante, facilitando el movimiento de las partículas sólidas unas sobre otras y, al mismo tiempo, evitando que éstas se separen.

En el proceso cerámico resulta fundamental conocer esta propiedad, característica de cada tipo de arcilla, ya que nos va a informar, por una parte

del comportamiento de la arcilla a lo largo del proceso (contracción por secado y resistencia mecánica en seco) y por otra de la cantidad de agua de amasado que va a ser necesaria para un moldeado adecuado.

Hay distintos métodos para determinar la plasticidad de un material. Ginés *et al.* (1997) hacen una revisión de los distintos métodos y los califican en función de su aptitud, sensibilidad y reproducibilidad. Para este trabajo, se ha considerado el *Método de Atterberg* como el más apto para medir la plasticidad del material objeto de este estudio, por lo que se ha determinado la plasticidad de las arcillas a partir de los límites de Atterberg.

Atterberg (1911) considera que una mezcla de arcilla con agua, a medida que se va secando, pasa del estado líquido al sólido de una forma progresiva, pasando por un estado plástico. De un estado a otro existen unos puntos de transición que él denomina límites y que expresa en función del porcentaje de agua que tenga en ese momento la arcilla. Estos límites son el límite líquido (punto de transición entre el estado líquido y el plástico, momento en el que la arcilla deja de ser moldeable y se comporta como un fluido) y el límite plástico (punto de transición entre el estado plástico y el semisólido, momento en el que la arcilla pierde la plasticidad y deja de ser moldeable). A partir de estos dos límites se determina el índice de Plasticidad, que es la diferencia que hay entre el valor del límite líquido y el valor del límite plástico. Una arcilla será tanto más plástica cuanto más separados estén sus límites líquido y plástico (Sandoval del Río, 1986).

Este ensayo se ha realizado a las muestras de arcilla tomadas de los acopios, por ser éstas con las que se van a elaborar las probetas cerámicas, y a las mezclas cerámicas elaboradas con arcilla y escoria GICC. Se ha determinado el límite líquido por el procedimiento de la cuchara de Casagrande, descrito en la norma UNE 103-103/96 (Norma UNE, 1996), y se

ha determinado el límite plástico por el método de los cilindros descrito en la norma UNE 103-104/96 (Norma UNE, 1996).

Los resultados se han proyectado en el Diagrama propuesto por Casagrande (Casagrande, 1932) por ser una representación en la que se distinguen fácilmente las arcillas plásticas de las menos plásticas y nos proporciona información sobre su comportamiento en el proceso cerámico.

3.3.3. Análisis Dilatométrico

Los materiales cerámicos en crudo experimentan variaciones dimensionales al ser sometidos a un incremento de temperatura de forma progresiva. Estas variaciones se deben principalmente a la pérdida de agua, transformaciones estructurales, desprendimiento de gases, etc. Un análisis dilatométrico consiste en cuantificar estas variaciones volumétricas (dilataciones y contracciones) calentando la muestra de manera controlada.

Los análisis se han hecho sobre probetas de 3x2x9 mm obtenidas por el prensado de las muestras arcillosas en crudo. Las condiciones de trabajo han sido: atmósfera de Argon y velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a 1100 °C. Se ha utilizado un equipo Setaram TMA 92.

3.3.4. Microscopía Óptica de Calefacción

El Microscopio Óptico de Calefacción (MOC), en inglés Hot Scanning Microscope (HSM), es un instrumento ideal para estudiar el comportamiento de diferentes materiales en ciclos de cocción puesto que nos permite ver los cambios dimensionales que sufre una probeta al ser calentada y, por tanto, se pueden determinar los intervalos de temperatura en los que se produce la contracción, dilatación, expansión, reblandecimiento y fusión de un material.

Este aparato está compuesto de un horno cilíndrico con una cámara de video acoplada, de tal manera que se puede ver la muestra objeto de estudio en el interior del horno mientras se está calentando.

Con la muestra que queremos estudiar elaboramos una probeta prensada que es la que se introduce dentro del horno. Esta probeta tiene una forma y dimensiones determinadas para que el ensayo se produzca siempre en las mismas condiciones y de manera correcta. La forma de la probeta es de un cilindro de 2 mm de diámetro y 3 mm de altura siendo la relación entre una y otra dimensión, de 2/3. Hay que tener en cuenta la forma de la probeta y sus proporciones a la hora de comparar los resultados obtenidos con el MOC y los de otras técnicas en las que se trabaja con piezas cerámicas de mayor tamaño y diferente forma. La probeta ha de estar muy bien hecha y quedar presentar los bordes rectos y bien definidos a fin de que las imágenes sean claras y se puedan observar correctamente los cambios dimensionales que sufre. También influye la colocación de la muestra: la base ha de ser plana y no dejar nunca huecos entre la probeta y la placa, y el ángulo que forman las paredes de la probeta con la base ha de ser de 90 °.

Dicha probeta se elabora con el material que queremos estudiar finamente pulverizado. Este polvo se humedece con agua destilada y se prensa en un molde con las dimensiones antes citadas. La probeta obtenida se coloca vertical en una plaqueta de alúmina, la cual se apoya sobre el extremo de la varilla termopar que se introduce en el horno, haciendo a la vez de portamuestras y de controlador de temperatura. De esta manera, la muestra siempre está a la temperatura que indica el termopar y se puede correlacionar de manera fiable con las imágenes que toma la cámara. En cuanto al horno, éste tiene forma cilíndrica, está colocado de manera horizontal y abierto por los dos extremos (Figura 3.1).

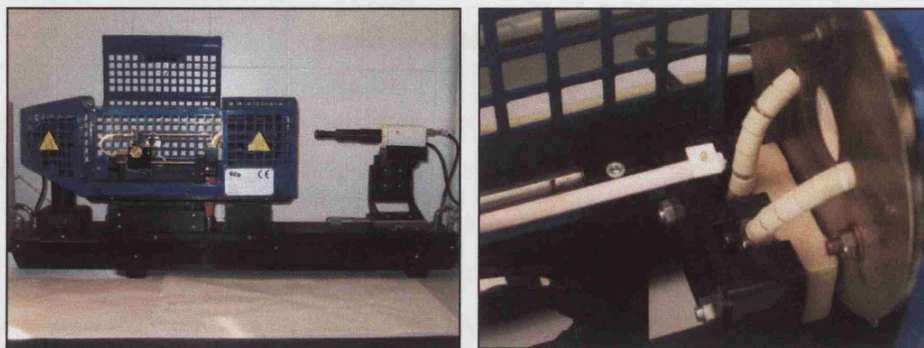


Figura 3.1 Microscopio óptico de calefacción (HSM). En la fotografía de la derecha se puede ver la introducción de una probeta, apoyada en la varilla termopar, dentro del horno cilíndrico.

Por uno de los extremos introducimos el termopar con la probeta mientras que el otro extremo está cerrado con un cristal de cuarzo transparente de tal manera que no se pierde calor pero se puede grabar lo que ocurre en el interior del horno. A continuación, alineada, se encuentra la cámara de video. Cada cierto intervalo de tiempo o de temperatura (según lo que hayamos prefijado) se graban imágenes junto con la lectura de temperatura que indica el termopar en ese momento. La cámara está conectada a un ordenador donde se almacenan todos los datos, los cuales se procesan al acabar el ensayo por un software de análisis de imagen.

A partir de las variaciones dimensionales que sufre la probeta, se definen una serie de parámetros geométricos que nos permitan evaluar de manera objetiva el comportamiento térmico del material y compararlo con otro. Estos parámetros o formas geométricas se denominan Puntos Fundamentales o Característicos y, en nuestro caso, se han establecido: Punto de Sinterización, Punto de Ablandamiento o Reblandecimiento, Punto de Media Esfera, Punto de Esfera y Punto de Fusión o Fluencia. Cada uno de ellos se define a partir de unos determinados valores dimensionales y morfológicos de la probeta que se relacionan en la Figura 3.2.

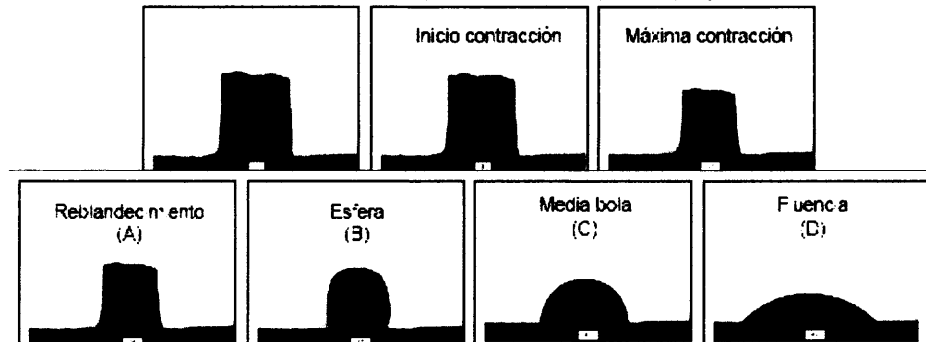


Figura 3.2 Imágenes obtenidas con el Microscopio Óptico de Calefacción. Formas o Puntos Fundamentales.

Inicio de contracción: el momento en que la probeta comienza a contraer por aproximación de sus partículas y se manifiesta por una pérdida en la altura de la probeta.

Punto de Sinterización. En este punto la probeta no ha perdido la forma. Hay diferentes criterios a la hora de determinar el punto de sinterización. En este trabajo se ha considerado este punto cuando la altura de la probeta ha disminuido un 2 % respecto a la altura inicial. Se encuentra entre el inicio y la máxima contracción.

Máxima contracción: Es el punto en que la probeta ha contraído al máximo y a partir de este momento pierde la forma y puede evolucionar de diversas maneras: puede expandir, reblandecerse, fluir, etc.

Punto de Reblandecimiento. Se redondean los ángulos y se pierden las rugosidades de paredes y techo. Es un indicador de que comienzan a aparecer las primeras fases líquidas.

Punto de Esfera. El redondeamiento de la probeta se hace mayor y la forma se asemeja a una esfera. Se considera este punto cuando la parte más ancha de la probeta es igual a la altura de la misma.

Punto de Media esfera. La forma de la probeta se asemeja a media esfera, la fase fundida cada vez es mayor y la probeta es muy fluida. En función de la viscosidad se mantiene este punto y el anterior o bien se desmorona totalmente la probeta y fluye. Este punto se asigna cuando la base de la probeta es el doble que la altura.

Punto de Fusión. En este punto todas las fases del material están fundidas y la probeta pierde totalmente la forma y “cae”. Se considera Punto de Fusión cuando la altura de la probeta es un tercio de la altura inicial.

Con las variaciones de altura de la probeta, se elabora lo que se denomina "curva de sinterización", que nos relaciona los valores de temperatura, en el eje de abscisas, con los valores de altura de la probeta (expresados en forma de porcentaje respecto a la altura de la probeta al inicio del ensayo), en el eje de ordenadas. Esta curva nos informa de los fenómenos de contracción, dilatación y expansión sufridos por la muestra (Boccaccini, 1999).

En nuestro caso, tanto con las arcillas como con las escorias, los puntos de esfera y media esfera no siempre aparecen, y en algunos casos no llegamos tampoco al punto de fusión.

Estos ensayos se han realizado en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Facultad de Químicas de la Universidad de Castilla-La Mancha. El equipo utilizado es de marca Expert System Solutions, modelo MISURA 3, equipado con un horno que alcanza los 1500 °C y una velocidad de calentamiento de hasta 80 °C/min. El Software permite programar la rampa de cocción, el intervalo de grabación de las imágenes, así como definir los criterios para asignar los puntos fundamentales a diferentes temperaturas.

Las condiciones de trabajo han sido las siguientes: las probetas se han realizado a partir de polvo de tamaño de grano inferior a 50 µm prensado con

unas gotas de agua destilada. Estas probetas tienen un tamaño de 2 mm de diámetro y 3 mm de altura. El ciclo de cocción ha sido de 10 °C/min hasta llegar al punto de fusión o bien hasta 1450 °C, en el caso de que la muestra no llegue a fundir. Las imágenes se han tomado cada 5 °C.

3.3.5. Estudio de la desvitrificación de la escoria

Se denomina desvitrificación de un vidrio a la transformación que sufre éste, del estado amorfo al estado cristalino, por un incremento de temperatura. En una desvitrificación aparecen diferentes minerales, de manera ordenada, en función de la composición química del vidrio y de la temperatura alcanzada.

Puesto que las escorias GICC son vítreas sufren una desvitrificación al ser calentadas en el proceso cerámico. Para conocer los minerales en los cuales desvitrifica la escoria se ha sometido a sucesivos calentamientos a temperaturas y tiempos diferentes. Posteriormente, se han estudiado por Difracción de Rayos X las fases minerales de desvitrificación para cada una de las temperaturas y tiempos.

Este estudio se realizó en el Instituto Eduardo Torroja de la Construcción (CSIC) y la metodología seguida fue la siguiente: se calentaron cantidades de 0.5 g de muestra de escoria en polvo (molida a un tamaño inferior a 50 µm) en crisoles de porcelana. Las muestras se introducían en un horno-mufla previamente calentado a la temperatura deseada (850, 950 y

1050 °C) y se sacaban por la técnica de "quenching"¹ a diferentes tiempos: 30 min, 1 h, 2 h y 4 h. Posteriormente al calentamiento, se analizaron con Difracción de Rayos X para conocer la mineralogía. De esta manera vemos las fases minerales que se van formando y a partir de qué temperatura aparecerán en el proceso cerámico (Vicente, 1992).

Con las sucesivas calcinaciones, los granos de la escoria varían el color y van sufriendo una sinterización a causa de la fusión incipiente de sus bordes. Éste es un dato importante ya que dentro del proceso cerámico se traduce en una posible cohesión de los granos de escoria con la matriz cerámica. Por ello se aprovecharon estos ensayos para observar los cambios de color y el grado de apelmazamiento de los granos de escoria con las diferentes temperaturas, así como la posible fusión de sus bordes lo cual se realizó con el microscopio electrónico de barrido.

¹ Esta técnica consiste en sacar la muestra del horno a alta temperatura sin esperar a que se enfríe lentamente, por lo que sufre un choque térmico y dejan de evolucionar las fases minerales

3.4. ELABORACIÓN DE PROBETAS CERÁMICAS Y ENSAYOS TECNOLÓGICOS

3.4.1. Elaboración de las probetas cerámicas

Para conocer el comportamiento cerámico de las mezclas formuladas con las arcillas y la escoria GICC, se han realizado una serie de probetas prensadas. Estas probetas son cilíndricas y tienen 4 cm de diámetro y 1 cm de grosor (ver Figura 5.7 y Figura 5.8).

La elaboración de piezas de este tamaño tiene varias ventajas: nos permite reproducir el proceso cerámico y realizar todos los ensayos tecnológicos citados anteriormente en el laboratorio y, además, requiere poca cantidad de muestra, siendo poco exigentes en su preparación ya que admiten granulometrías de hasta 0.62 mm y necesitan poco agua de amasado.

El procedimiento de elaboración es por prensado en semiseco y la metodología seguida es la siguiente: se trabaja con la muestra arcillosa en polvo molida con una granulometría fina y uniforme, en este caso, inferior a 300 μm dado el pequeño tamaño de las probetas. A este polvo se le añade un 5 % en peso de agua de amasado, se mezcla, se hace pasar por un tamiz de malla de 1 mm, para que se reparta bien la humedad, y se deja reposar en una bolsa cerrada herméticamente durante 24 h. Para su prensado, se ha utilizado una prensa tipo Mignon, de marca *Nannetti*, con un molde cilíndrico, de 4 cm de diámetro, en el que se introduce la mezcla hasta llenar el molde, se enrasa y se prensa mediante un pistón ejerciendo una presión uniforme de 350 Kgf/cm^2 durante 10 segundos. Cada probeta tiene 25 g de muestra, aproximadamente.

Una vez obtenidas las probetas se pesan y miden en húmedo. Las medidas que se toman de cada probeta son el diámetro y el grosor. Una vez pesadas y medidas se secan en estufa a 105 °C durante 24 horas, tras lo cual se vuelven a pesar y medir para calcular la Pérdida por Secado y la Contracción Axial y Diametral en Seco.

Posteriormente, se cuecen en un horno eléctrico en el que se programa el ciclo de cocción. En nuestro caso la velocidad de calentamiento ha sido de 100 °C/h hasta llegar a la temperatura deseada donde han permanecido durante dos horas. Las temperaturas de cocción han sido: 950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C. Una vez cocidas las probetas, éstas se vuelven a pesar y medir para calcular la pérdida por cocción y la contracción axial y diametral en cocido.

Se han elaborado en total cincuenta probetas de cada mezcla. Se ha cocido una muestra de cinco probetas a cada temperatura para realizar los ensayos de caracterización y tecnológicos que se describen a continuación.

3.4.2. Estudio de las probetas cerámicas crudas

A las probetas prensadas se les han hecho las siguientes medidas en crudo:

3.4.2.1. Densidad

El cálculo de la densidad en las probetas es importante ya que nos indica el grado de compacidad del material además de ser importante en la industria a la hora de calcular las cargas que se van a introducir en el horno.

Se pesan las probetas y se divide su masa entre el volumen calculado a partir de las medidas de diámetro y grosor de las probetas.

3.4.2.2. Pérdida por secado

La pérdida por secado (pps) se expresa en tanto por ciento y nos indica la cantidad de agua perdida en el proceso de secado. El cálculo de la pps se ha realizado respecto al peso en húmedo, por diferencia de pesada.

Este parámetro es interesante desde el punto de vista industrial ya que influye directamente en el coste energético derivado del proceso de secado, por lo que cuanto más baja sea la pps, menor será el coste. Está directamente relacionado con la cantidad de agua de amasado.

3.4.2.3. Agua de revenido

Una vez secas las probetas permanecen 24 h a temperatura ambiente tras lo cual se pesan y se refiere la diferencia de peso respecto al peso en seco, expresándose en tanto por ciento.

3.4.2.4. Contracción de secado

Cuando una pieza de arcilla húmeda pierde el agua que contiene experimenta una reducción de sus dimensiones (contracción) debido a la aproximación de sus partículas. Esta propiedad proporciona a la pieza cohesión, rigidez y resistencia mecánica. La contracción de secado de una arcilla depende, entre otras cosas, de su composición mineralógica, del tamaño de sus partículas (a menor tamaño de partícula, mayor contracción), de la cantidad de agua de amasado y de su plasticidad (a mayor plasticidad, mayor contracción de secado).

La contracción de secado (Cs) se expresa en tanto por ciento y nos indica el porcentaje de contracción sufrido por la pieza durante el proceso de secado, es decir, en el paso de húmeda a seca. Se calcula dividiendo la

diferencia de longitudes, inicial y final, entre la longitud final, y se expresa en tanto por ciento respecto a la longitud inicial. En nuestro caso se ha calculado la contracción axial (contracción sufrida en el grosor de la pieza) y la contracción diametral (contracción sufrida en el diámetro de la pieza).

3.4.3. Estudio de las probetas cerámicas cocidas

Una vez cocidas las piezas se caracterizan y someten a distintos ensayos para la medida de propiedades tecnológicas.

Para su caracterización, se ha realizado un examen de visu para valorar el color, aparición de eflorescencias, defectos de la pieza, dimensiones, etc. Posteriormente, se han determinado las fases minerales de alta temperatura mediante Difracción de Rayos X. Además, se han analizado con el microscopio óptico petrográfico y el microscopio electrónico de barrido para estudiar la evolución de los granos de escoria y de la matriz cerámica.

Los ensayos realizados para medir sus propiedades tecnológicas están basados en los ensayos normalizados a los que hace referencia la norma UNE-EN 771-1 para ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Puesto que estos ensayos están diseñados para piezas industriales, se han adaptado a las probetas de laboratorio.

3.4.3.1. Estudio de fases minerales de alta temperatura por DRX

Las transformaciones mineralógicas sufridas por las piezas cerámicas durante el proceso de cocción son importantes ya que determinan, en buena parte, las propiedades físicas que adquiere el producto al ser cocido. Estas fases minerales de alta temperatura se han identificado por Difracción de Rayos X sobre muestras en polvo. Se han analizado las diferentes mezclas a cada una

de las temperaturas de cocción. Para ello se ha triturado 1 g de cada una de las probetas hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 50 μm .

El difractómetro utilizado, así como las condiciones de trabajo en las que se han realizado estos análisis, son las mismas que para la caracterización de las materias primas (ver apartado 3.2.1, en pág. 62).

3.4.3.2. Microscopía Óptica de Polarización

La Microscopía Óptica de Polarización (MOP) proporciona importante información sobre la mineralogía y la textura de los materiales cerámicos, las cuales condicionan propiedades tales como resistencia mecánica o absorción de agua. Con esta técnica se han estudiado láminas delgadas de las probetas cerámicas, lo que nos ha permitido llevar a cabo un estudio de la evolución mineralógica (transformaciones minerales) y textural del material en función de la temperatura de cocción. Dentro del estudio textural se contempla la forma y distribución de los granos de desgrasante y las características del borde de los granos, lo que nos permite apreciar si ha habido o no inicio de fusión. También se observa la porosidad: cantidad, distribución, tamaño y forma de poros, así como la influencia de la temperatura de cocción en ellos. Por otro lado, nos permite estudiar el comportamiento de los granos de escoria dentro de la matriz cerámica y ver la incidencia de la temperatura en el grado de desvitrificación de la misma, en el contacto del grano con la matriz cerámica y en una posible fusión incipiente del borde de grano, entre otros aspectos.

Las láminas delgadas se han elaborado a partir de secciones transversales de las probetas cocidas realizándose una lámina delgada para cada tipo de mezcla y temperatura de cocción (desde 950 $^{\circ}\text{C}$ hasta 1150 $^{\circ}\text{C}$). Se han desbastado y pulido hasta conseguir un espesor de 30 μm . Tanto su preparación como su estudio se han llevado a cabo en el Departamento de

Cristalografía y Mineralogía de la UCM. El microscopio utilizado es de marca ZEISS, con una cámara fotográfica analógica incorporada con la cual se han obtenido las fotografías que se muestran en el capítulo de resultados. Se ha trabajado con un ocular de 10x y con objetivos de 2.5, 10, 20 y 40 aumentos, con luz reflejada y transmitida.

3.4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica se ha utilizado para realizar el estudio microestructural de las probetas cerámicas cocidas y observar los cambios morfológicos sufridos con el incremento de temperatura, así como el grado de vitrificación de la pasta cerámica y la variación en su porosidad. Mediante esta técnica y el microanálisis por energías dispersivas de Rayos X (EDS) podemos identificar diferentes minerales y estudiar su evolución con la temperatura. Las condiciones de trabajo y el equipo utilizado se describen en el Apartado 3.2.4 de la pág. 68.

Además, para la observación de morfologías micrométricas, inferiores a 1 μm , se ha utilizado un Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6330F del Centro de Microscopía de la UCM. Condiciones de trabajo: SEI, 10 KV, WD 15 mm, el cual ha permitido realizar microfotografías de gran nitidez a partículas muy pequeñas.

La observación se ha realizado sobre el interior de las piezas. Se ha obtenido una superficie de fractura para observar la fábrica interna de las probetas. En algunas probetas se ha preparado una superficie pulida cortando las probetas cerámicas con una cortadora mecánica de tal manera que obtenemos un corte interior plano de la probeta que, posteriormente, se pule con carborundo. En ambos casos, una vez obtenida la superficie que se va a observar, se lava el fragmento de probeta en agua destilada, con ultrasonidos,

se seca en estufa y se metaliza con oro durante 2 minutos, al igual que se realizó con las muestras de arcilla.

3.4.3.4. Ensayos tecnológicos

Los ensayos tecnológicos están encaminados a determinar las propiedades cerámicas. Bajo esta denominación se incluyen las propiedades físico-químicas y mecánicas que condicionan el comportamiento cerámico de las probetas cocidas. Estos ensayos se relacionan y describen en los siguientes subapartados. Algunos de ellos están basados en las normas UNE que se aplican a los ladrillos cerámicos industriales.

Estos ensayos se han realizado en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCLM en Ciudad Real.

Densidad

Se calcula de la misma forma que con las probetas crudas (ver Apartado 3.4.2.1 en pág. 84).

Pérdida por Cocción

La pérdida por cocción (ppc) se expresa en tanto por ciento y nos indica la cantidad de agua perdida en el proceso de cocción. El cálculo de la ppc se hace respecto al peso en seco, por diferencia de pesada.

Al igual que ocurría con la pps, este parámetro tiene importancia desde el punto de vista industrial puesto que influye en el coste energético derivado del proceso de cocción, por lo que cuanto más baja sea la ppc, menor será el coste. La pérdida por cocción está en función de la mineralogía de la muestra y de la temperatura de cocción.

Contracción en Cocido

La contracción en cocido (C_c) se expresa en tanto por ciento y nos indica el porcentaje de contracción sufrido por la pieza en el proceso de cocción por lo cual el cálculo se hace con la diferencia de longitud que sufre la pieza de seca a cocida, respecto a la longitud de la pieza seca. Se ha determinado la contracción axial y la diametral.

Succión

Este ensayo es una adaptación de la norma UNE EN 772-11 para ladrillos cerámicos. Se pesa la probeta seca anotando el peso (g) y se mide la superficie (cm^2) que va a estar en contacto con el agua. Se coloca encima de unos soportes que están dentro de un recipiente con agua, de tal manera que la probeta quede sumergida hasta 1 mm de altura, y se deja un minuto, al cabo del cual se saca, se seca con un paño húmedo y se vuelve a pesar. Se divide la diferencia de pesos entre el valor de la superficie y el resultado es la succión, que se expresa en $\text{gr}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$.

Absorción

Basándonos en la norma UNE 67027EN 771-1, se ha seguido el siguiente procedimiento: se sumerge la pieza en un recipiente con agua dejándose durante 24 horas tras las cuales, se seca con un paño húmedo. La diferencia de peso antes y después de haber sido sumergida en agua es la absorción de agua que se expresa en tanto por ciento respecto al peso inicial.

Resistencia a la helada (Coeficiente de saturación)

La resistencia a la helada (heladicidad) se ha estimado de manera indirecta a partir de los datos de succión, absorción y coeficiente de saturación, siguiendo la propuesta de Robinson y Holman citada por García Verduch (1997a,b,c).

El Coeficiente de Saturación es un parámetro que se obtiene fácilmente y aporta mucha información sobre la resistencia a la helada de la pieza. Se calcula a partir de tres pesadas consecutivas de las piezas: una primera en seco (P_s), una segunda tras haber estado sumergida durante 24 horas en agua a temperatura ambiente (P_a) y, por último, una tercera tras haber estado sumergida en agua en ebullición durante 5 horas (P_e).

Se utiliza la siguiente fórmula:

$$C. \text{ Saturación} = (P_a - P_s) / (P_e - P_s)$$

3.4.3.5. Resistencia mecánica a tracción (Ensayo Brasileño)

La resistencia mecánica se ha medido mediante el denominado Ensayo Brasileño. Este ensayo consiste en aplicar una fuerza en dos puntos diametralmente opuestos de la probeta y nos proporciona la resistencia a tracción del material. Para calcular la resistencia, se aplica la siguiente fórmula:

$$F_t = (2P) / (\pi \cdot H \cdot D)$$

Siendo, F_t , la resistencia a tracción (Kgf/cm^2); P , la fuerza aplicada (Kgf); H , el grosor de la probeta (cm) y D , el diámetro de la probeta (cm).

La relación entre el tamaño de partícula respecto al tamaño de la probeta que tienen las probetas cerámicas elaboradas con arcillas es una relación muy buena y representativa si la comparamos con una probeta de hormigón (que es con lo que se hace este ensayo), en la cual la relación entre el tamaño de grano y el tamaño de la probeta es menor puesto que tienen granos muy gruesos. Desde ese punto de vista, la probeta cerámica constituye un material idóneo para este ensayo ya que proporciona un dato muy real y

más representativo del material y no tanto de la forma de la probeta (Acosta *et al.*, 2004).

Los ensayos se han realizado en el Laboratorio de Mecánica de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Caminos, Canales y Puertos de la Universidad de Castilla-La Mancha, en Ciudad Real. Se ha utilizado una prensa hidráulica Instron+ Servosis (modelo y software), con una carga máxima de 476 Kgf, con un plato fijo y un pistón móvil que es el que ejerce la fuerza sobre la probeta circular (Figura 3.3). Se ha trabajado con una velocidad de 1.5 Kgf/seg, aplicando una precarga entre 10 y 15 Kgf para que la probeta quede sujeta antes de comenzar a aplicar presión.

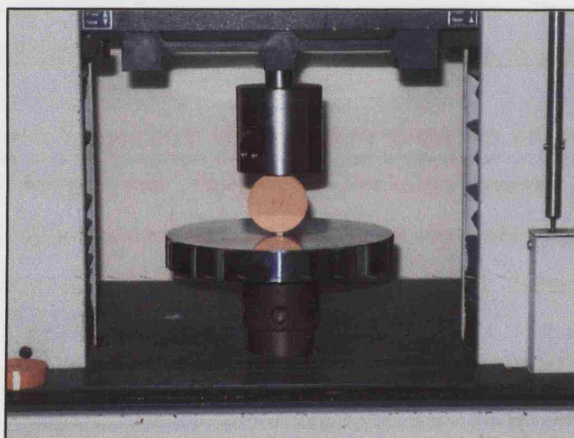


Figura 3.3 Colocación de la probeta cerámica en la prensa para la realización del ensayo de resistencia a tracción (Ensayo Brasileño).

4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

A lo largo de este capítulo se relacionan todos los datos obtenidos como resultado de la caracterización realizada a las materias primas: arcillas y escorias GICC. El capítulo se divide en dos apartados, en el Apartado 4.1 se recoge todo lo referente a la identificación y caracterización físico-química y tecnológica de las muestras arcillosas, de Santa Cruz de Mudela, con las que se ha trabajado. En el Apartado 4.2 se relacionan los datos referentes a la caracterización de las escorias GICC de la Central Térmica GICC de Puertollano, utilizadas en esta investigación.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA

Puesto que Santa Cruz de Mudela es una localidad con una importante actividad cerámica, en sus alrededores abundan explotaciones a cielo abierto de donde se extraen materiales arcillosos. Comparando unos frentes de cantera con otros, se aprecia una formación común en toda la zona caracterizada por unos niveles arcillosos rojos en la base y sobre ellos unos niveles arcillosos blancos. De una de estas canteras es de donde se han tomado las muestras que se estudian en este trabajo y pueden considerarse materiales representativos de la zona.

Tal y como se explica en el capítulo 3 de esta memoria, las arcillas con las que se ha llevado a cabo toda la investigación proceden de una cantera situada en la zona del Salobral, a 3 Km al NE de Santa Cruz de Mudela (Figura 4.1). Esta cantera es propiedad de la empresa Rústicos La Mancha, S.A. la cual ha cedido los materiales arcillosos objeto de este estudio. Se han tomado de esta cantera porque son los materiales que utiliza la empresa para fabricar

sus productos cerámicos y también porque son representativas de las arcillas de la zona.

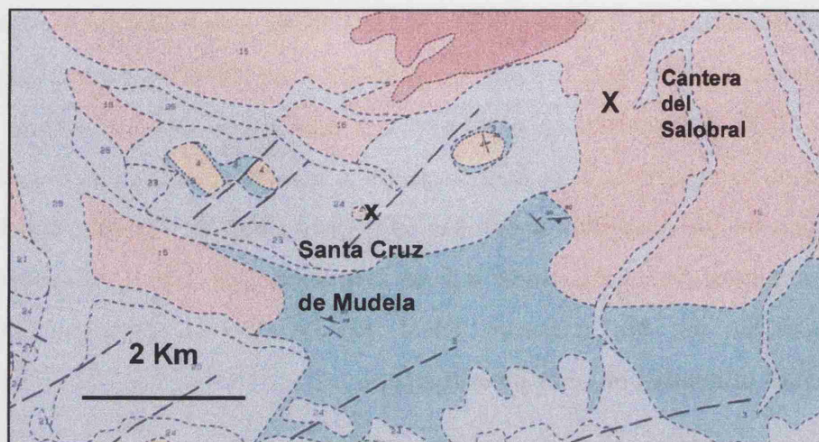


Figura 4.1 Mapa geológico de la zona de Santa Cruz de Mudela donde se puede localizar la cantera del Salobral, marcada con una cruz. Escala 1:50.000. Leyenda: 3. Pizarras Ordovícico Medio. 4. Cuarcitas, pizarras y areniscas del Ordovícico Medio. 15. Pizarras y vulcanitas del Devónico Inferior. 24. Coluviones. Cantos de cuarcita con pizarra. Cuaternario. (IGME, 1998).

En la Figura 4.2 se puede ver una fotografía del frente de cantera en el que se distinguen, de techo a muro, un primer tramo de cobertera (señalado como COB en la fotografía) que, puesto que no es un material que se destine a la fabricación de productos cerámicos, no se va a tratar en esta investigación. A continuación, existen varios niveles arcillosos que se han denominado N1 (nivel 1), N2 (nivel 2), N3 (nivel 3) y N4 (nivel 4) que se corresponden con las diferentes tonalidades apreciadas en la fotografía, si bien el nivel 4 no se aprecia en esta fotografía ya que está cubierto por agua. Los niveles superiores (N1 y N2) son de colores claros mientras que los niveles inferiores (N3 y N4) presentan tonalidades más oscuras, anaranjado y rojo, respectivamente.

En la Figura 4.3 se observan muestras correspondientes a cada uno de los distintos niveles arcillosos (N1, N2, N3, N4) que se distinguen en el frente de cantera.

Se puede apreciar la diferencia de tonalidad y textura que muestran conforme se va profundizando en la secuencia. Las muestras correspondientes a los niveles superiores (N1 y N2) son homogéneas, tienen colores claros, blanco y verde claro, respectivamente, y un tamaño de grano lutítico. Se distinguen en algunas muestras dendritas de pirolusita. Las muestras de los niveles más profundos, N3 y N4, no son tan homogéneas, siendo menos untuosas y contienen fragmentos más compactos de arcilla dentro de una matriz lutítica. Presentan colores más oscuros, amarillo anaranjado y rojo, respectivamente, sobre los que destacan nódulos rojos de óxidos de hierro.

A fin de conocer mejor la secuencia de materiales arcillosos, así como su potencia, y con la finalidad de obtener la serie-tipo de la formación arcillosa, se realizó una campaña de sondeos, en la zona de El Salobral, al amparo de un Proyecto de Investigación de la Universidad de Castilla-La Mancha en colaboración con la empresa Rústicos La Mancha, S.A.

En total se hicieron diez sondeos con testigo continuo, en un área de 9 hectáreas, y se profundizó hasta cortar los cinco niveles descritos en el apartado anterior y llegar a un material pizarroso-arcilloso, de color gris azulado, que se ha denominado "Pizarras Azules".

De los testigos de sondeo se tomaron alrededor de 160 muestras a las que se realizó una caracterización mineralógica y química. Los resultados obtenidos de la testificación de los sondeos son correlacionables entre sí y representan la secuencia de materiales arcillosos de la zona, coincidiendo las diferencias entre un material y otro, con los niveles detectados en el frente de cantera. Del estudio de estos testigos se seleccionó el sondeo más completo y representativo para elaborar una "columna-tipo" de los distintos materiales arcillosos, los cuales se han denominado de la misma manera que los niveles del frente de cantera, esto es, N1, N2, N3 y N4. En la Figura 4.4 se observa dicha "columna-tipo" que refleja la secuencia de niveles arcillosos y la

profundidad, si bien este último es un dato que presenta algunas variaciones en la cantera.

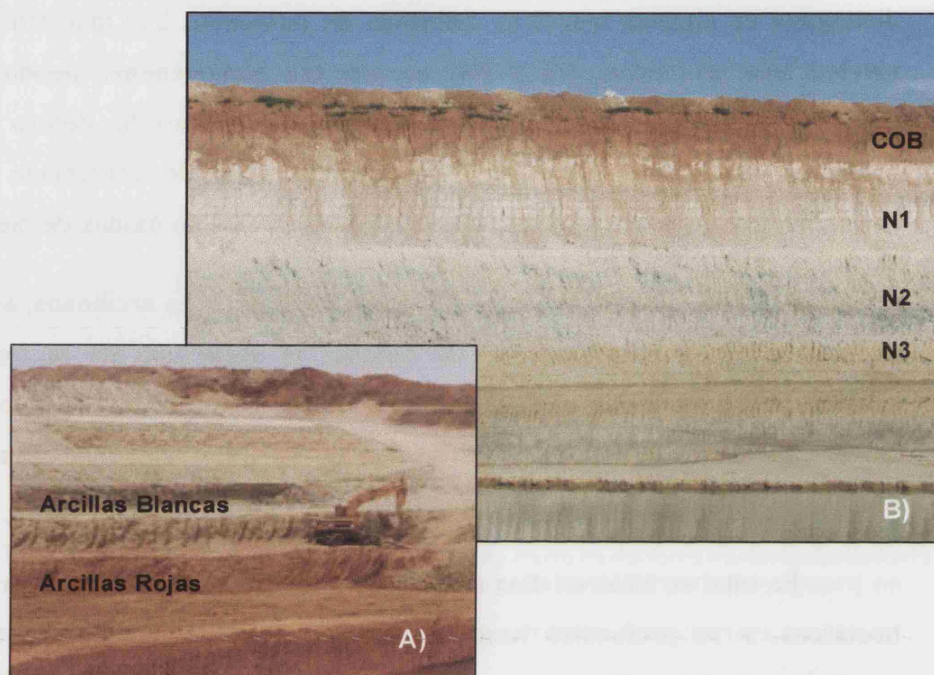


Figura 4.2 A). Cantera del "Salobral" donde se distinguen los dos tipos de materiales arcillosos: Arcillas Blancas y Arcillas Rojas. B) Frente de la cantera donde se distinguen los siguientes niveles estratigráficos: COB: cobertura; N1: nivel 1; N2: nivel 2; N3: nivel 3. El nivel N3 está parcialmente tapado por la laguna.



Figura 4.3 Fotografías donde se puede apreciar el aspecto de visu de diferentes muestras de arcillas tomadas de los testigos, representativas de cada uno de los niveles.. A) Nivel N1; B) Nivel N2; C) Nivel N3; D) Nivel N4

Las muestras de arcillas que se han destinado a análisis de identificación y caracterización mineralógica y química (Apartado 4.1.1 de este capítulo), se han tomado de los testigos de los sondeos para disponer de material fresco en el que los diferentes minerales no se encuentren alterados.

En cambio, las muestras de arcillas que se han utilizado para caracterizar el material desde un punto de vista tecnológico y para elaborar las probetas cerámicas en el laboratorio (Apartado 4.1.2 de este capítulo), se han tomado de los acopios de arcillas de la fábrica de ladrillos de pasta blanda perteneciente a la empresa Rústicos La Mancha, S.A.

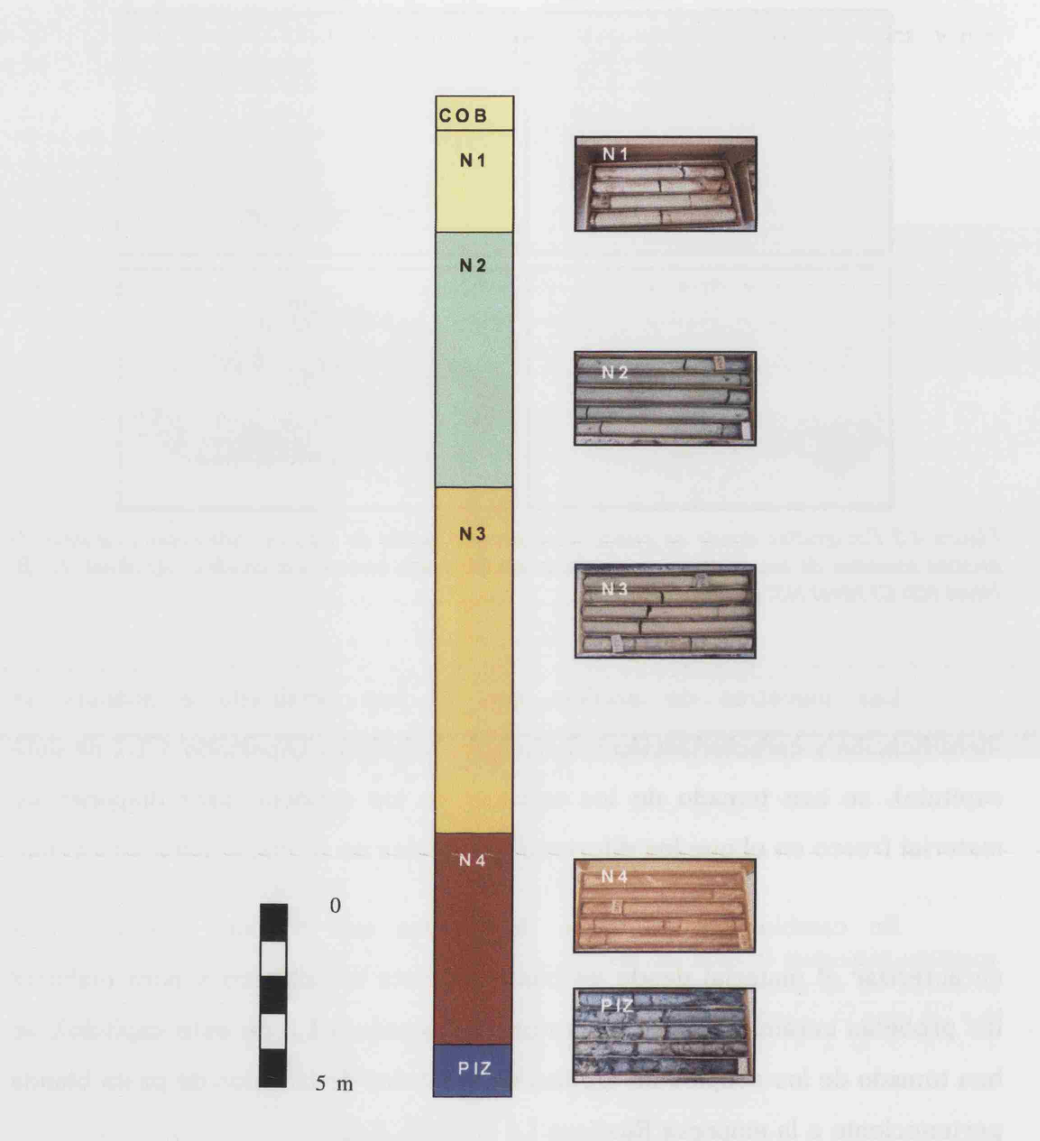


Figura 4.4 Columna-tipo elaborada a partir de los datos obtenidos en los sondeos. Leyenda: COB: Cobertera; N1: nivel 1; N2: nivel 2; N3: nivel 3; N4: nivel 4; PIZ: Material denominado "Pizarras azules". A la derecha se ven las fotografías de los testigos correspondientes a cada uno de los niveles, una vez cortados y guardados en las cajas.

4.1.1. Estudio de las muestras arcillosas de la cantera. Secuencia estratigráfica.

A continuación se relacionan los resultados del estudio de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión realizado sobre las muestras del testigo tipo.

Las muestras se han tomado a intervalos de tres metros, aproximadamente, si bien en el nivel superior se tomaron más muestras debido a la variabilidad que éste presentaba. La sigla de cada muestra corresponde a su profundidad, expresada en metros.

4.1.1.1. Análisis mineralógico

En la Figura 4.5 se muestra una relación de difractogramas representativa de la secuencia estratigráfica. Cada uno de los difractogramas corresponde a una de las muestras del testigo seleccionado y se han identificado con la profundidad a la que han sido tomadas. En la Figura 4.6 se muestran los difractogramas de los agregados orientados representativos de las Arcillas Blancas y de las Arcillas Rojas.

Se ha realizado una estimación de la cantidad relativa de los minerales sobre los difractogramas de polvo y de agregados orientados, utilizando para cada uno de los minerales los poderes reflectantes y reflexiones que se relacionan en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3 de la pág. 65. Puesto que en las muestras hay cuarzo e illita, se ha tomado la reflexión a 4.26 Å del cuarzo para realizar la semicuantificación.

Como se aprecia en la Figura 4.5, los minerales comunes en todas las muestras de la serie son: cuarzo (3.35 Å), illita (10 Å) y caolinita (7 Å), si bien

varía la intensidad con la que aparecen en unas muestras y en otras, habiendo mayor cantidad de cuarzo, illita y caolinita en las muestras correspondientes a los niveles inferiores. La proporción de cuarzo oscila entre un 5-10 %, en muestras de poca profundidad, hasta un 50-60 % en muestras de mayor profundidad. En menor proporción, aparecen también a lo largo de toda la serie, feldespatos (3.25 y 3.20 Å), los cuales aumentan de intensidad en los niveles más profundos, sin superar el 5-10 %. El porcentaje de filosilicatos (4.45 Å) aumenta desde un 20-40 %, en los niveles superficiales, hasta un 65 %, en los niveles más profundos.

Por otro lado, las muestras de niveles superiores, hasta los 10 m de profundidad, contienen carbonatos mientras que las muestras de los niveles inferiores, a partir de 13 m, no. Ésta es la principal diferencia entre las dos unidades y en base a la cual, clasificamos los materiales arcillosos en dos tipos, según su aplicación cerámica: con carbonatos y sin carbonatos. Los carbonatos que aparecen son calcita y dolomita. La calcita tan sólo aparece en el nivel superior, hasta 3 m (nivel N1), y la dolomita aparece hasta los 10 m (nivel N1 y N2). La calcita puede aparecer en una proporción de hasta un 30 % mientras que la dolomita puede alcanzar una proporción del 60 %. Así pues, la presencia de calcita es un criterio para diferenciar el nivel N1 del nivel N2.

Las muestras correspondientes a los niveles más profundos, a partir de 13 m, se componen, como hemos dicho, de cuarzo, feldespatos y filosilicatos presentando intensidades mayores en los minerales de cuarzo, illita y caolinita. Además de estos minerales, en los niveles a muro, aparece hematites (2.69 Å) y, ocasionalmente, clorita (14 Å) . Se ha detectado en la testificación de los sondeos, de manera puntual, rodocrosita (2.85 Å), a una profundidad de 20 m, y también calcita (2-5 %), en algunas muestras correspondientes al nivel N4. El hecho de que los filosilicatos de los niveles a techo tengan reflexiones menos agudas y con intensidades más bajas, hace

suponer que están en menor cantidad y son menos cristalinas que los de los niveles inferiores.

En la Figura 4.6.a se observa el difractograma de un agregado orientado representativo de las muestras de los niveles superiores (N1 y N2), que llegan hasta los 10 m de profundidad. Los minerales que aparecen son illita (10 Å), caolinita (7 Å), esmectita (14 Å) y palygorskita (10.5 Å) en una proporción del 70 %, para la illita, e inferior al 10 %, para el resto de filosilicatos.

En la Figura 4.6.b se observa el difractograma de un agregado orientado correspondiente a los niveles inferiores (N3 y N4), a partir de 13 m. Los minerales que aparecen son illita (10 Å), caolinita (7.12 Å) y esmectita, detectada únicamente en el AO+EG, en menor cantidad. No hay presencia de palygorskita en estos niveles. La proporción en que se encuentran estos minerales es similar a la de las Arcillas Blancas, predominio de la illita (75 %) frente al resto de minerales.

Se ha tomado una muestra representativa de las pizarras azules que aparecen en la base de la serie. Su mineralogía se puede ver en los difractogramas de polvo y de agregado orientado (Figura 4.7). Está compuesta por cuarzo, feldespatos, caolinita, mica y clorita (14 y 4.7 Å). Las reflexiones de los filosilicatos son más intensas que las de los filosilicatos de las muestras del resto de la serie. La proporción relativa en la que se encuentran estos minerales es de un 40 % de cuarzo, alrededor de un 10 % de feldespatos y un 50 % de filosilicatos. Dentro de los filosilicatos, la illita, caolinita y clorita se encuentran en proporciones similares.

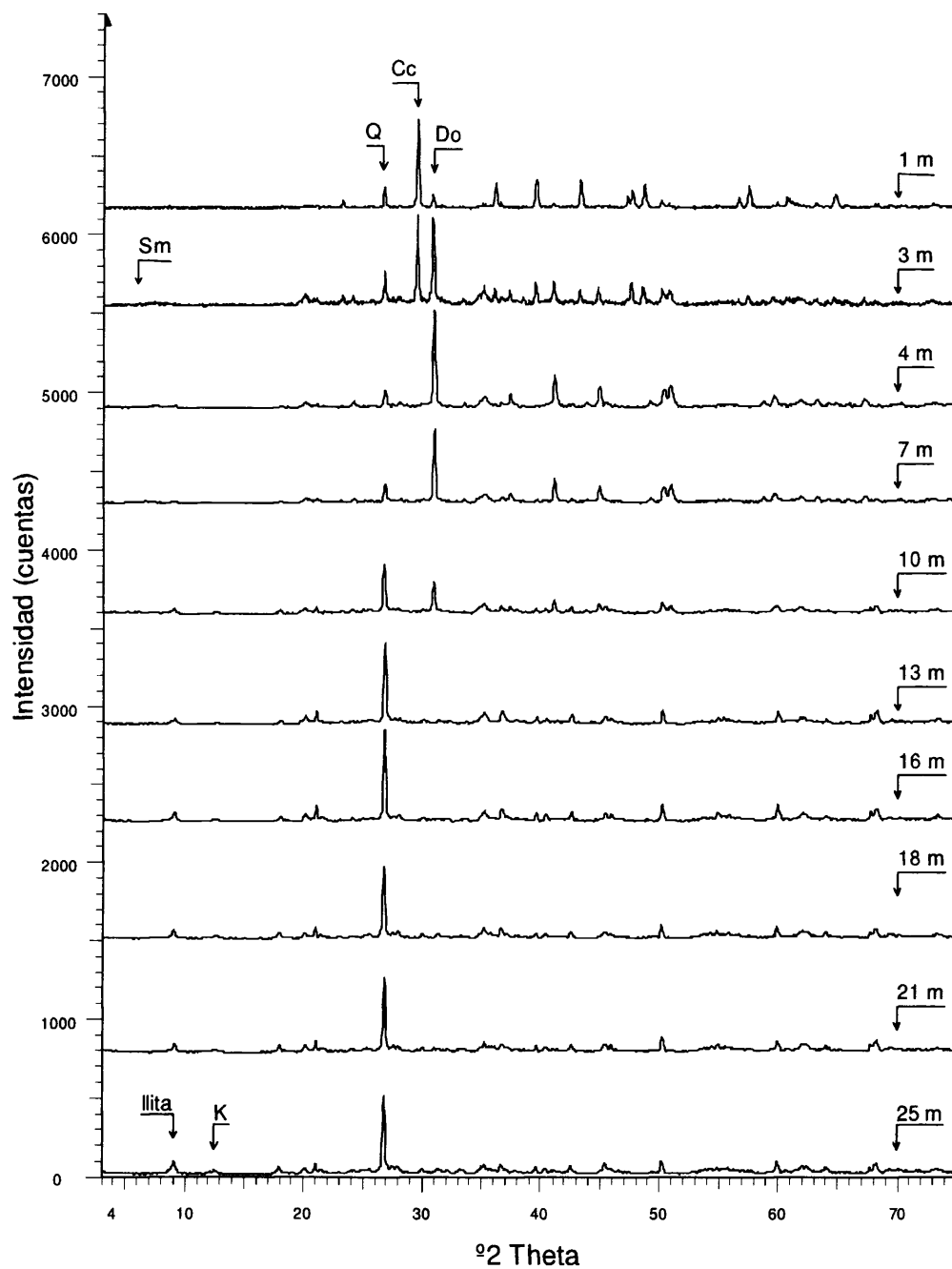


Figura 4.5 Difractogramas de polvo de las muestras arcillosas tomadas de los testigos de sondeos, ordenadas según la profundidad.

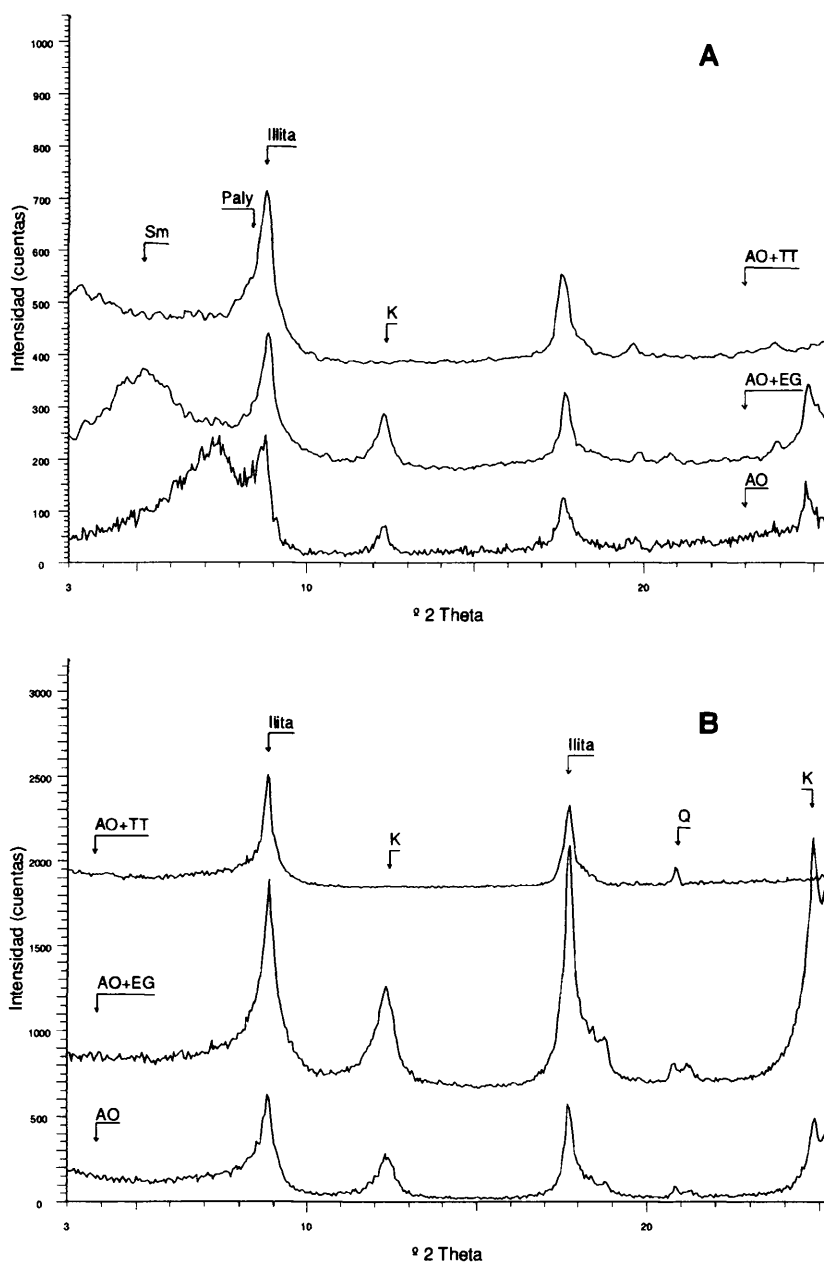


Figura 4.6. Difractogramas del agregado orientado de la fracción arcillosa ($< 2 \mu\text{m}$) de las Arcillas Blancas (A) y de las Arcillas Rojas (B). AO: Agregado Orientado; AO+EG: Agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+TT: Agregado orientado calcinado a 550°C . Sm: esmectita; K: caolinita; Q: cuarzo; Paly: palygorskita.

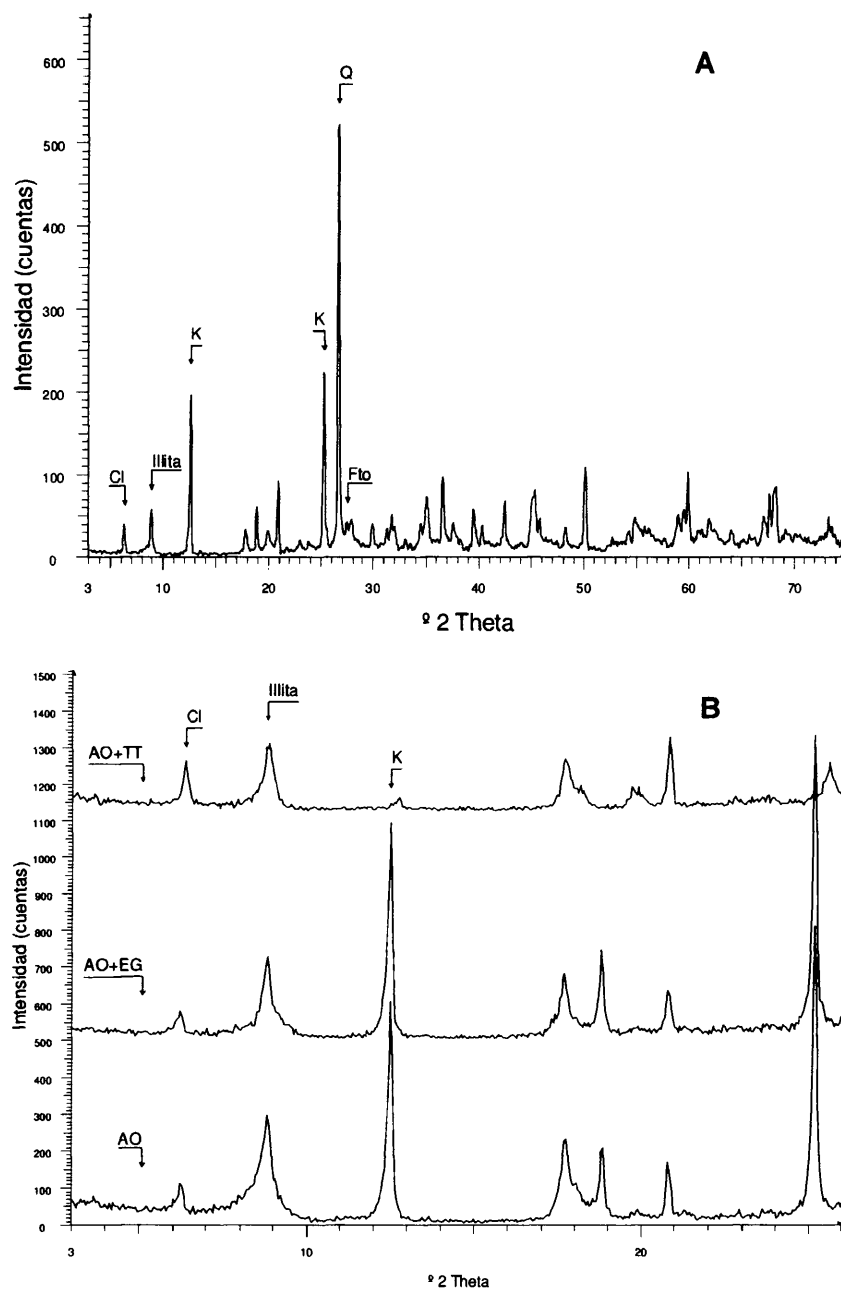


Figura 4.7 Difractogramas de polvo (A) y agregado orientado (B) de una muestra de "pizarra azul" tomada de los testigos de sondeos. AO: Agregado Orientado; AO+EG: Agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+TT: Agregado orientado calcinado a 550 °C. Q: cuarzo; K: caolinita; Cl: clorita; Fto: feldespato.

4.1.1.2. *Análisis químico*

Los resultados de los análisis de Fluorescencia de Rayos X de las muestras tomadas de los sondeos, a diferentes profundidades, se muestran en la Tabla 4.1 y los difractogramas correspondientes son los de la Figura 4.5. Además, se ha analizado una muestra representativa de las pizarras azules (PIZ) cuyo difractograma se muestra en la Figura 4.7.

Profundidad	1 m	3 m	4 m	7 m	10 m	13 m	16 m	18 m	21 m	25 m	PIZ
SiO ₂	16,58	27,92	25,71	29,13	42,06	54,48	52,7	50,11	49,52	51,30	52,48
Al ₂ O ₃	7,39	11,17	10,80	12,08	16,25	21,45	24,22	25,59	24,26	25,63	23,45
Fe ₂ O ₃	2,93	3,81	4,25	4,46	5,90	8,51	8,84	10,27	10,33	9,07	9,19
CaO	33,91	19,24	18,09	14,04	6,47	0,22	0,41	0,27	1,14	0,32	0,35
MgO	3,38	6,82	11,59	9,52	5,52	1,25	0,6	0,53	0,75	0,33	1,83
K ₂ O	0,99	1,88	2,02	2,01	3,40	3,95	2,93	2,96	3,04	3,16	2,88
Na ₂ O	0,31	0,43	0,37	0,49	0,64	0,82	1,04	1,23	1,09	1,31	1,23
SO ₃	0,11	0,09	0,14	-	0,07	0,02	0,07	0,02	0,03	0,09	0,67
TiO ₂	0,27	0,35	0,37	0,38	0,67	0,97	1,06	0,99	1,00	0,98	0,98
MnO	0,03	0,11	0,15	0,11	0,13	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,09
SrO	0,07	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
NO	-	-	-	-	-	0,01	-	0,01	0,01	-	-
ZrO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
BaO	0,09	0,06	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,03	0,05
P ₂ O ₅	0,04	0,05	0,06	0,09	0,10	0,06	0,13	0,16	0,13	0,15	0,13
PbO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ZnO	-	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Ppc	33,88	27,94	26,30	27,51	18,63	8,03	7,81	7,66	8,47	7,44	6,57
SUMA TOTAL	99,98	99,95	99,95	99,93	99,94	99,92	99,94	99,95	99,94	99,93	99,96
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,24	2,5	2,38	2,41	2,50	2,54	2,18	1,96	2,04	2,00	2,24

Tabla 4.1 Análisis químico (FRX) de muestras arcillosas tomadas a diferentes profundidades, ordenadas de techo a muro.

En todas las muestras, exceptuando la primera (1 m), el óxido mayoritario es la sílice, seguida de la alúmina para las muestras tomadas a más de 10 m, y de óxido de Ca o Mg, para las muestras tomadas a menos de 10 m. Esto corrobora los análisis de difracción de Rayos X, en los que

aparecen carbonatos en los niveles superiores y desaparecen a partir de los 13 m. La sílice y la alúmina suman entre un 30 y un 50 % de la muestra total en las muestras superiores mientras que en las inferiores llegan a representar hasta un 75 %. La Al_2O_3 es representativa de los filosilicatos, los cuales son más abundantes en los niveles inferiores, tal y como ha puesto de manifiesto la Difracción de Rayos X, por lo que este óxido es más abundante en los niveles inferiores.

Las muestras de los niveles superiores, hasta los 10 m, son más ricas en CaO y MgO que el resto: las tres muestras superiores tienen valores de CaO mayores que de Al_2O_3 . Además, presentan un valor de Pérdida por calcinación (Ppc) superior. Tanto el contenido en Ca y Mg, como el alto valor de la Ppc, se deben a la presencia de carbonatos, lo cual corrobora el resultado de la Difracción de Rayos X. La presencia de estos óxidos en los niveles superiores, como es lógico, hace que disminuya el contenido relativo de SiO_2 y Al_2O_3 .

Los siguientes óxidos en importancia, son el K_2O y el Fe_2O_3 . El potasio está relacionado con la cantidad de illitas así como de feldespato potásico y también marca una separación de materiales en la serie, siendo más ricas en K_2O (>3.5 %) las muestras de profundidades mayores a 10 m. En cuanto al Fe_2O_3 éste aumenta con la profundidad, alcanzando valores de hasta un 10 %.

Los elementos traza permanecen constantes a lo largo de toda la serie excepto el Sr que aumenta en los niveles superiores, pasando de 30 ppm a 50 ppm, asociado a los carbonatos de los niveles superiores. El Ni se encuentra en los niveles intermedios en poca cantidad (10 ppm).

Estos datos coinciden con los obtenidos en DRX y en la testificación de los sondeos y permiten distinguir dos tipos de materiales, unos ricos en óxido de Ca y Mg, con una elevada Ppc, que comprenden hasta la muestra 10

m, y otros ricos en Al_2O_3 y SiO_2 , con una Ppc inferior al 10 %, que comprenden las muestras a partir de 13 m.

Todos estos valores están dentro de la composición común de las "Arcillas Comunes" (González Díez, 2003), excepto las muestras a 4 y a 7 m, para la sílice, que tienen valores menores al 30 %. Desde el punto de vista químico, el análisis de las muestras 1-10 m coincide con el de una marga, mientras que el de las muestras 13-25 m, coincide con las composiciones de las arcillas illíticas.

En cuanto al análisis químico de la muestra de pizarra azul (PIZ), presenta valores similares a los de las muestras 21 y 25 m, si bien caben destacar las siguientes diferencias: la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mayor, a causa del menor contenido en Al_2O_3 ; la Ppc de esta muestra es inferior (6 %) a la Ppc de las muestras correspondientes a los niveles N3 y N4, y, además, hay un aumento en la cantidad de SO_3 y MgO .

4.1.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica nos permite observar la morfología y hábito de los minerales de la muestra así como la relación existente entre ellos. Por otro lado, se pueden realizar análisis químicos puntuales semicuantitativos, lo que facilita la determinación de los minerales.

En la Figura 4.8, Figura 4.9, Figura 4.10 y Figura 4.11, se observan las imágenes, obtenidas con MEB, de las muestras arcillosas correspondientes a las Arcillas Blancas (niveles N1 y N2).

Las Arcillas Blancas del nivel N1 (Figura 4.8 y Figura 4.9) son muy homogéneas, poco compactas y presentan una elevada porosidad interpartícula, con poros de hasta 5 μm de tamaño. En la Figura 4.8 se muestra un aspecto general de la muestra en el que se aprecia que los minerales

dominantes son la illita y la dolomita; también aparecen esmectita, caolinita y palygorskita. Entre estos minerales, el mejor diferenciado es la dolomita, que aparece en forma de romboedros que destacan del resto de la masa arcillosa y se encuentran dispersos, de manera homogénea, por toda la muestra. La masa arcillosa dominante corresponde a la illita, que aparece en forma de pequeñas plaquitas distribuidas homogéneamente dando lugar a masas compactas y sin formas reconocibles. Sobreimpuestas a la masa arcillosa y a los romboedros de dolomita, aparecen las fibras de palygorskita. También se han distinguido, de manera aislada, morfologías correspondientes a esmectitas. Aunque la illita es el mineral más abundante en la muestra, no se puede diferenciar de la esmectita ya que ambos presentan una morfología en forma de láminas o placas (de entre 2 y 5 μm), con bordes ligeramente alabeados que dan lugar a masas compactas entre las que se distribuyen el resto de los minerales, por ese motivo, generalmente, es muy difícil diferenciar illitas de esmectitas. Esta similitud se debe a que las esmectitas se han formado por la alteración de micas y conservan el aspecto del mineral del que proceden (Figura 4.8 y Figura 4.9). La caolinita se presenta en forma de cristales pequeños, con un tamaño medio de 2 μm . Estos cristales se apilan unos sobre otros. No se ha distinguido ningún cristal idiomorfo bien desarrollado, posiblemente esto explique los resultados obtenidos en Difracción de Rayos X, donde las reflexiones de la caolinita son anchas y de poca intensidad indicando poca cristalinidad.

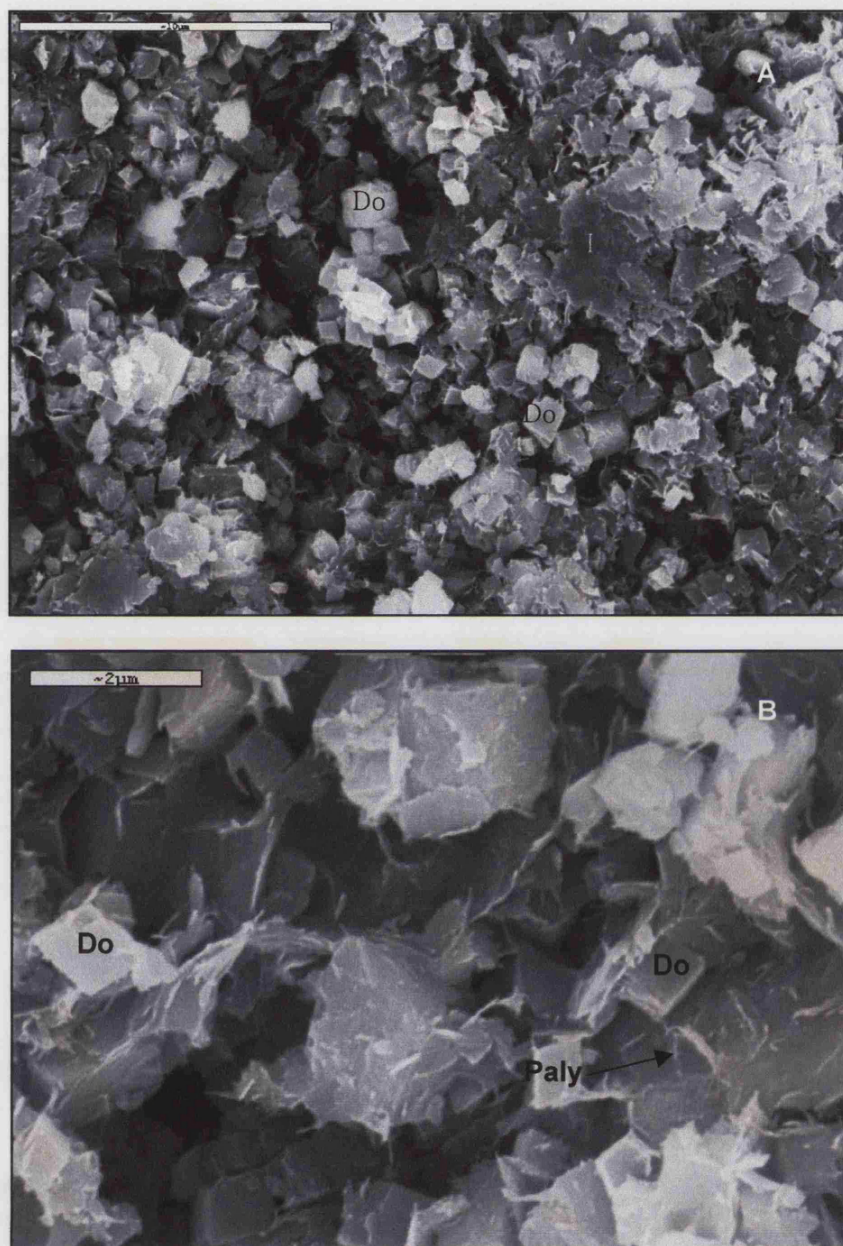


Figura 4.8 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Blancas, nivel N1. A) Aspecto general de la muestra. Romboedros de dolomita y plaquitas de illita. B) Detalle de la muestra. Romboedros de dolomita, placas de illita y fibras de palygorskita superpuestas. Do: dolomita; I: Illita; Paly: Palygorskita.

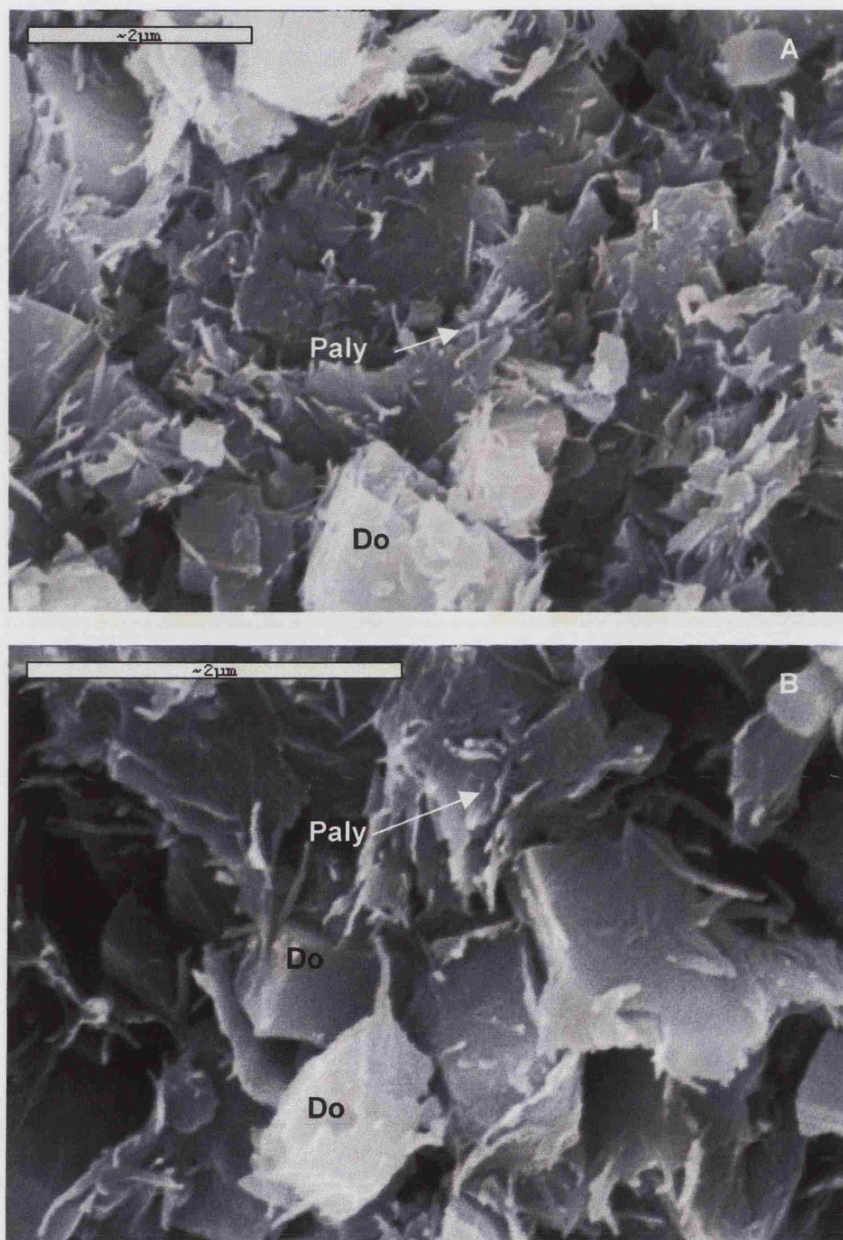


Figura 4.9 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Blancas, nivel N1. A) Fibras de palygorskita sobreimpuestas a placas de illita y romboedros de dolomita. B) Detalle de fibras de palygorskita creciendo a expensas de placas de illita y esmectita. Do: dolomita; I: Illita; Paly: Palygorskita.

Los cristales de dolomita son idiomorfos, con hábito romboédrico y aristas bien definidas. El tamaño de estos cristales no es superior a las 2 μm . Son muy abundantes y aparecen distribuidos por toda la muestra de manera homogénea (Figura 4.8 y Figura 4.9). La cantidad en la que aparecen estos romboedros de dolomita, así como el buen desarrollo que presentan, justifican la presencia de reflexiones agudas de alta intensidad en los análisis de Difracción de Rayos X correspondientes a las Arcillas Blancas. El hecho de que sean idiomorfos, con caras y aristas bien diferenciadas indica que se trata de un mineral autigénico, que se ha formado en la misma cuenca de sedimentación y que no ha sufrido ningún proceso de transporte.

Sobre los cristales de dolomita y esmectitas crecen fibras de palygorskita. Estas fibras aparecen distribuidas por toda la muestra, sobreimpuestas a los demás minerales, sobre las plaquitas de illita y sobre los romboedros de dolomita. Se distinguen fibras nanométricas con longitudes inferiores a 1 μm .

Las Arcillas Blancas del nivel N2 (Figura 4.10 y Figura 4.11) son muestras muy homogéneas, igual que las correspondientes a las Arcillas Blancas del nivel N1. La apariencia general de la muestra es similar, si bien se aprecian mejor las placas de illita y no se distinguen fibras de palygorskita. Igualmente, presentan una elevada porosidad interpartícula, con poros que alcanzan hasta 5 μm de tamaño. Los minerales dominantes son la illita y la dolomita y se aprecian en menor cantidad cristales de caolinita y esmectita.

Al igual que en las muestras arcillosas del nivel N1, la illita es el mineral predominante, constituyendo masas o agregados más o menos compactos en los que se distinguen pequeñas plaquitas, con un tamaño comprendido entre las 2 y 5 μm (Figura 4.10 y Figura 4.11).

Los cristales de esmectitas no se diferencian de los de illita, presentan formas de pequeño tamaño, inferior a $2\ \mu\text{m}$, y aparecen sobre el resto de masa arcillosa con morfología laminar, debido a su origen como mineral procedente de la meteorización de micas e illitas. Además, en este nivel aparecen algunas placas alabeadas de mayor tamaño con contacto borde-borde y borde-cara, que recuerdan la textura tipo "corn-flakes" (Figura 4.10 y Figura 4.11) que podrían tratarse de esmectitas de neoformación.

En la Figura 4.10.a. se pueden apreciar formas hexagonales correspondientes a cristales de caolinita. Aparecen en forma de acordeón, apilados y son inferiores a las $2\ \mu\text{m}$ de tamaño.

El cuarzo detrítico es escaso, si bien en la Figura 4.11.a. se observa el detalle de un grano de cuarzo incluido en la matriz arcillosa y recubierto por plaquitas de illita que se adaptan a su superficie.

Los romboedros de dolomita se presentan con la misma morfología que en las muestras correspondientes al nivel N1. Se trata de cristales idiomorfos con aristas y caras bien definidas que aparecen distribuidos de manera homogénea en la muestra, intercalándose entre las láminas de esmectita, con un tamaño inferior a $2\ \mu\text{m}$ (Figura 4.10 y Figura 4.11). Al igual que en el nivel N1, sus características morfológicas nos indican su origen de neoformación en la misma cuenca de sedimentación. Son abundantes aunque no tanto como en la muestra anterior. La cantidad en la que aparecen estos romboedros de dolomita, así como el buen desarrollo que presentan, justifican la presencia de reflexiones agudas y de alta intensidad en los análisis de Difracción de Rayos X correspondientes a las Arcillas Blancas.

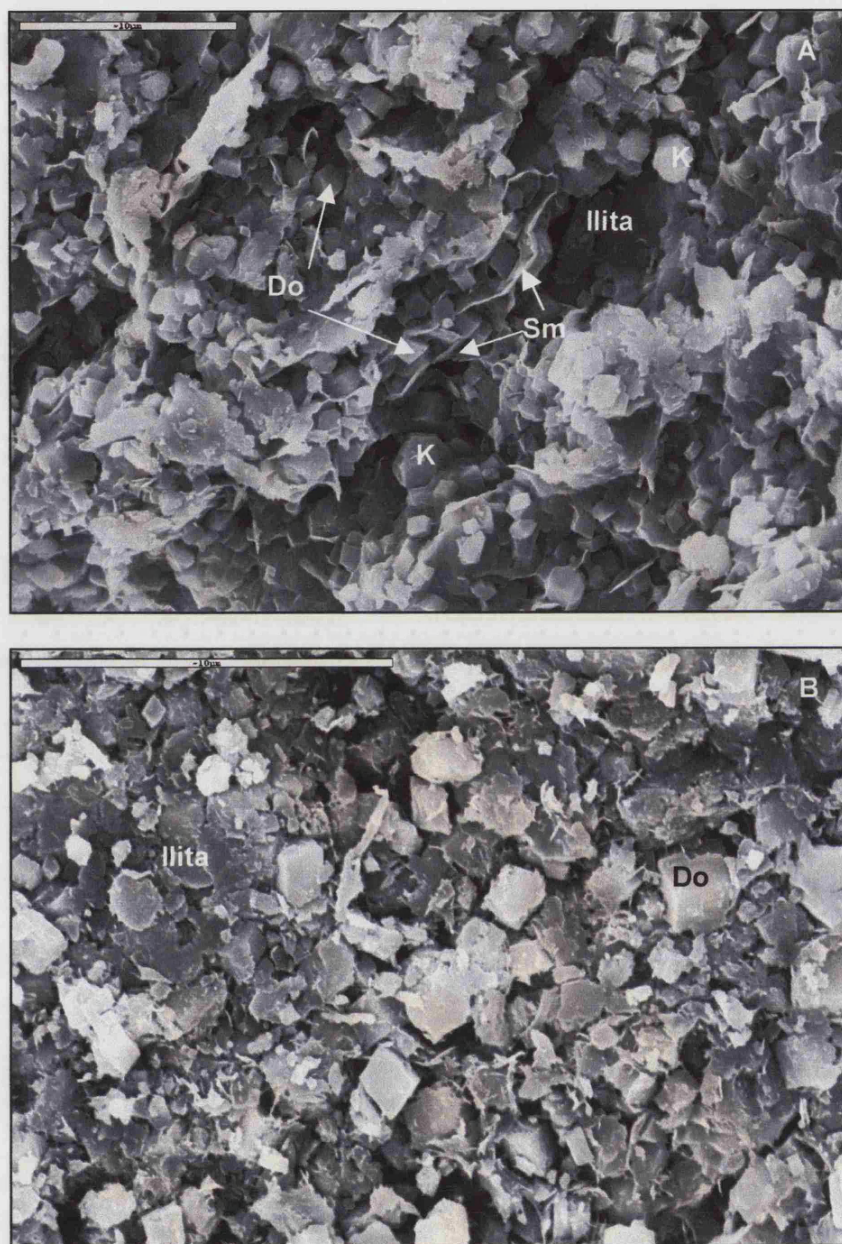


Figura 4.10 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Blancas, nivel N2. Aspecto general de la muestra. A) Romboedros de dolomita entre láminas de esmectita. B) Romboedros de dolomita dispersos en matriz illítica.. Do: dolomita; Sm: esmectita; K: caolinita.

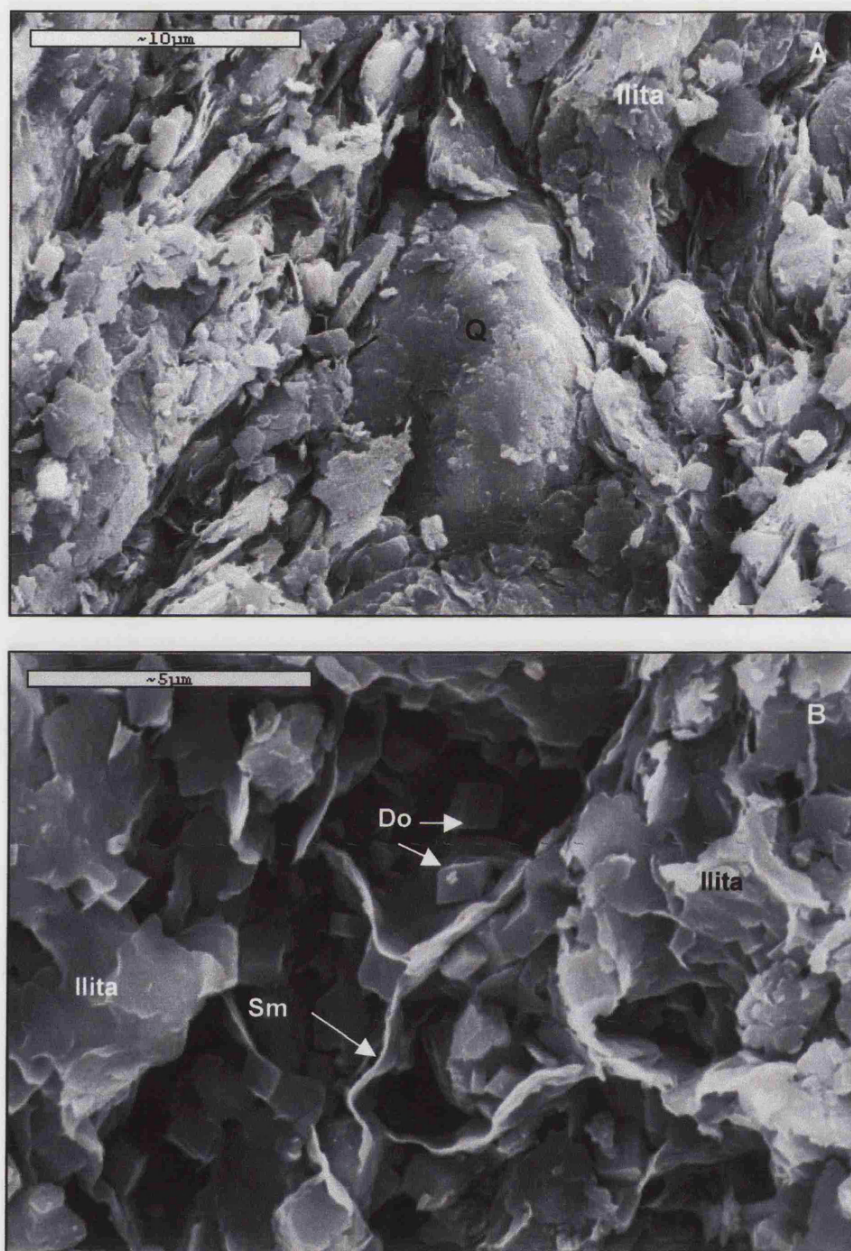


Figura 4.11 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Blancas, nivel N2. Detalle de las muestras arcillosas. A) Masa arcillosa illítica rodeando un grano de cuarzo. B) Romboedros de dolomita dispersos entre las láminas arcillosas. Esmeclitas con contacto borde-cara y borde-borde. Do: dolomita; Sm: esmeclita; Q: cuarzo.

En las Figura 4.12, Figura 4.13 y Figura 4.14, se observan fotografías de las muestras arcillosas representativas de las Arcillas Rojas (niveles N3 y N4). En la Figura 4.12, se muestra un aspecto general del nivel N3 de las Arcillas Rojas. En dicha figura, se puede ver que presenta un aspecto mucho más compacto que el de los niveles superiores (N1 y N2) correspondientes a las Arcillas Blancas, siendo la porosidad interpartícula menor, en cuanto al número de poros y al tamaño de éstos.

En cuanto a la mineralogía, el mineral más abundante es la illita. Además, se han detectado cristales de caolinita y esmectita. En estos niveles ya no aparecen romboedros de dolomita ni fibras de palygorskita.

La illita se presenta en agregados masivos distinguiéndose partículas laminares que aparecen con cierto grado de orientación. La esmectita aparece con cristales laminares, pero son menos abundantes. No se han encontrado cristales bien desarrollados de caolinita. En la Figura 4.12.b. se observan con más detalle las plaquitas y la porosidad entre cristales.

En la Figura 4.13 y Figura 4.14, se muestran las fotografías de las muestras arcillosas correspondientes al nivel N4 de las Arcillas Rojas. En la Figura 4.13.a, se muestra un aspecto general de la muestra en la que se puede ver que es heterogénea y que está constituida por granos detríticos grandes, de hasta 500 μm de longitud, inmersos en la matriz arcillosa. En la Figura 4.13.b. se muestra el detalle del contacto entre un grano detrítico y la masa arcillosa illítica. La matriz arcillosa tiene una orientación de sus partículas alrededor del grano detrítico y es homogénea cuando la vemos en detalle (Figura 4.13.b y Figura 4.14). En ella se distinguen plaquitas micáceas con tamaños inferiores a 5 μm . La porosidad interpartícula es menor que en las muestras de las Arcillas Blancas, siendo menor el número de poros así como su tamaño, que no supera las 3 μm .

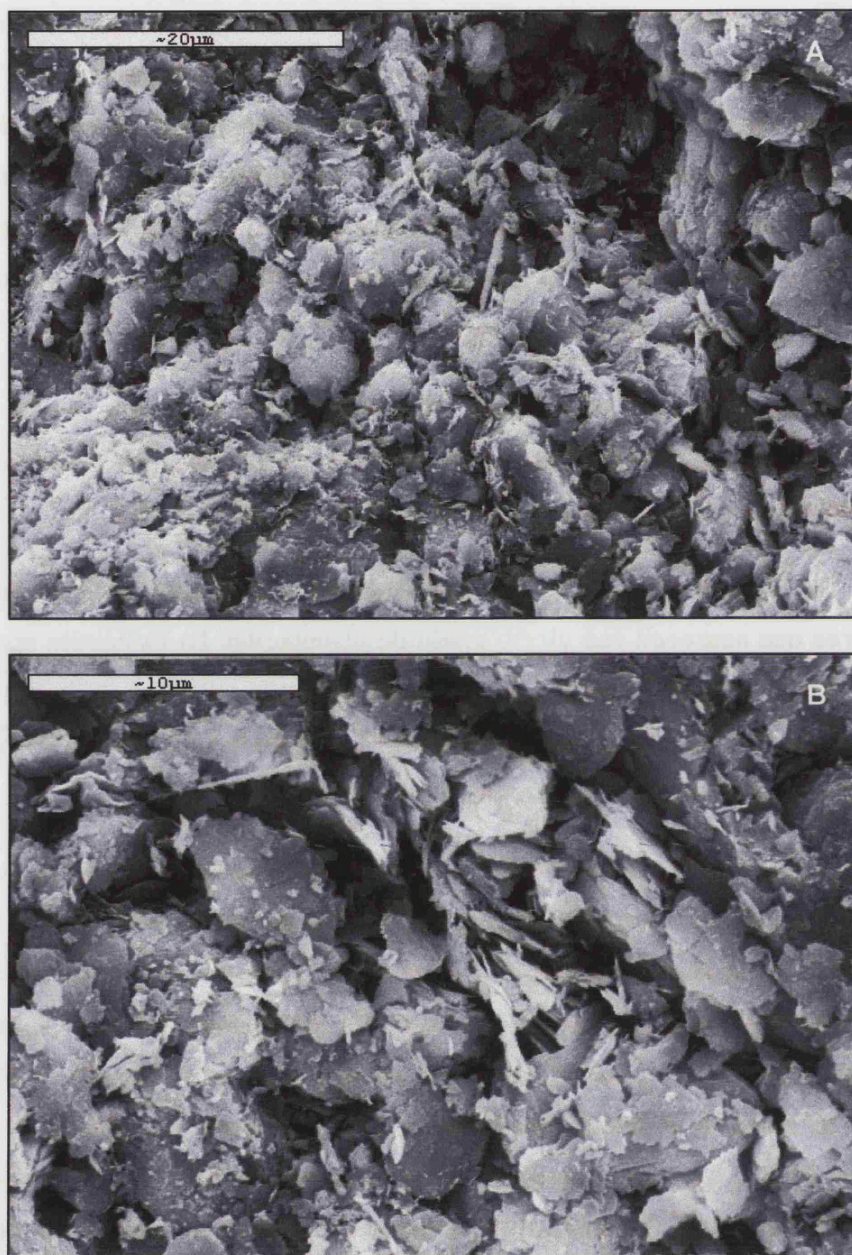


Figura 4.12 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Rojas, nivel N3. A) Aspecto general de la muestra. Illita y esmectita. B) Plaquetas de illita y esmectita.

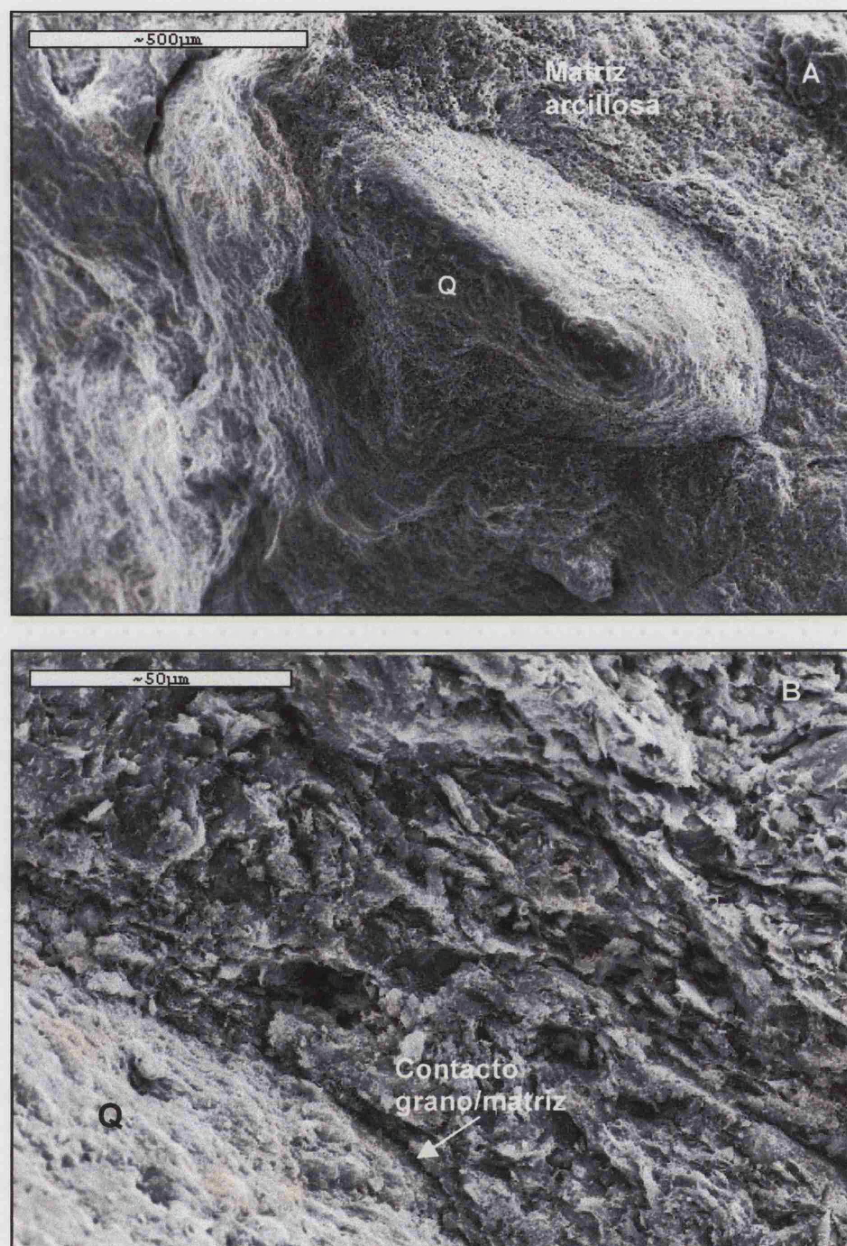


Figura 4.13 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Rojas, nivel N4. A) Aspecto general de la muestra. Grano de cuarzo detrítico englobado en masa arcillosa. b) Detalle de contacto de un grano de cuarzo con la matriz arcillosa. Q: cuarzo.

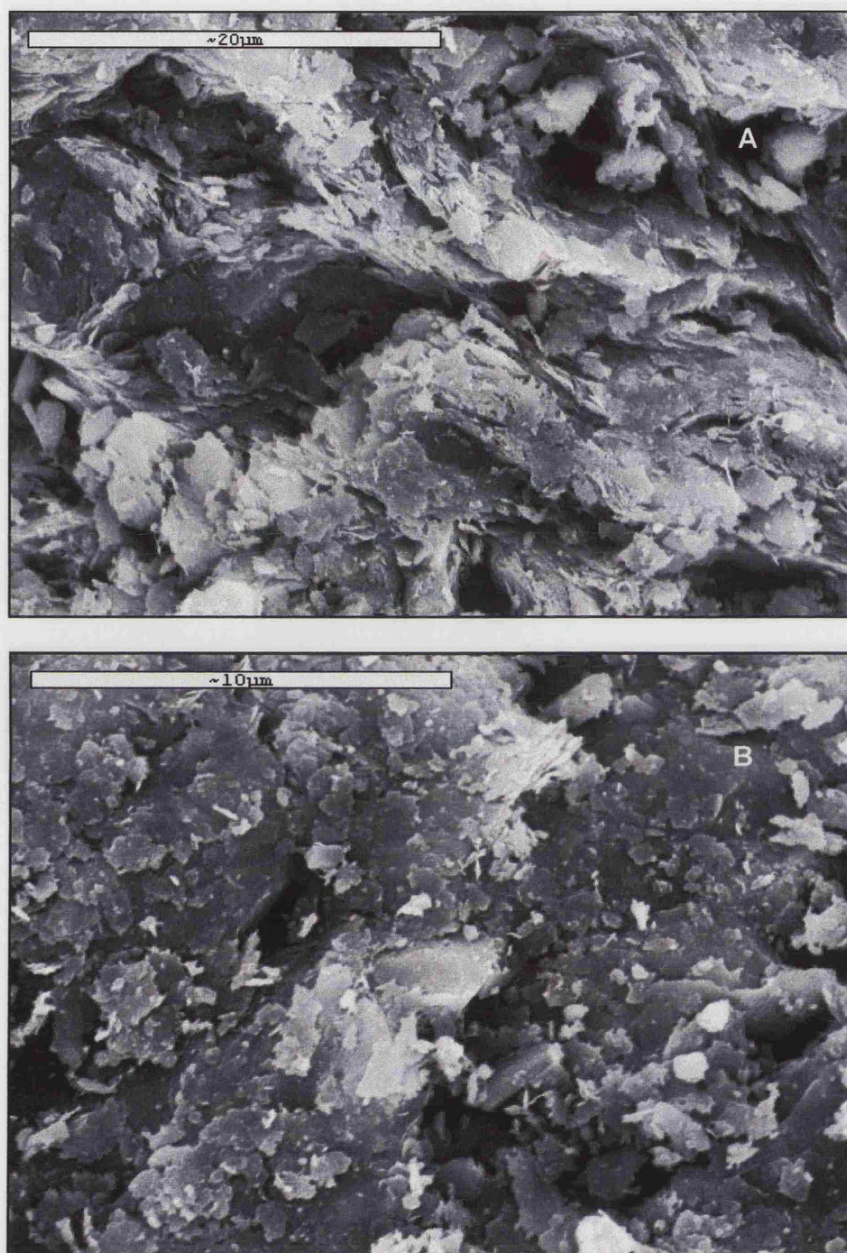


Figura 4.14 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB). Arcillas Rojas, nivel N4. A) Detalle de la matriz arcillosa. B) Plaquitas de illita y caolinita.

4.1.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

Se han analizado varias muestras correspondientes a distintas profundidades, tanto de las Arcillas Blancas (niveles N1 y N2) como de las Arcillas Rojas (niveles N3 y N4), para estudiar la variación química y textural de los minerales con la profundidad.

En todos los casos se han estudiado las muestras a partir de suspensiones. Se ha podido observar el hábito de las diferentes partículas, si bien hay que tener en cuenta que, para su preparación, las muestras han sido molidas y, por lo tanto, el tamaño de las partículas puede verse afectado por la molienda. También se han realizado análisis puntuales sobre las diferentes partículas. Siempre que ha sido posible se han obtenido más de un análisis de la misma partícula, con objeto de detectar variaciones composicionales.

A partir de dichos análisis puntuales se han ajustado las fórmulas cristaloquímicas de los diferentes minerales. El ajuste se ha realizado en base a $O_{20}(OH)_4$ en el caso de los minerales T:O:T, $O_{10}(OH)_8$ para los minerales T:O y $O_{20}(OH)_{10}$ para los minerales fibrosos tipo palygorskita. Las fórmulas estructurales calculadas a partir de los análisis puntuales obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, se recogen en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*, para las Arcillas Blancas, y en la Tabla 4.3, para las Arcillas Rojas.

En los niveles correspondientes a las Arcillas Blancas con carbonatos, niveles N1 y N2, se han detectado como minerales predominantes, dolomita, mica, illita, esmectita y palygorskita. En la Figura 4.15 se muestran diversas fotografías correspondientes a estas muestras. En la Figura 4.15.a se puede ver el aspecto general, apreciándose el tamaño de las partículas y diversidad de morfologías.



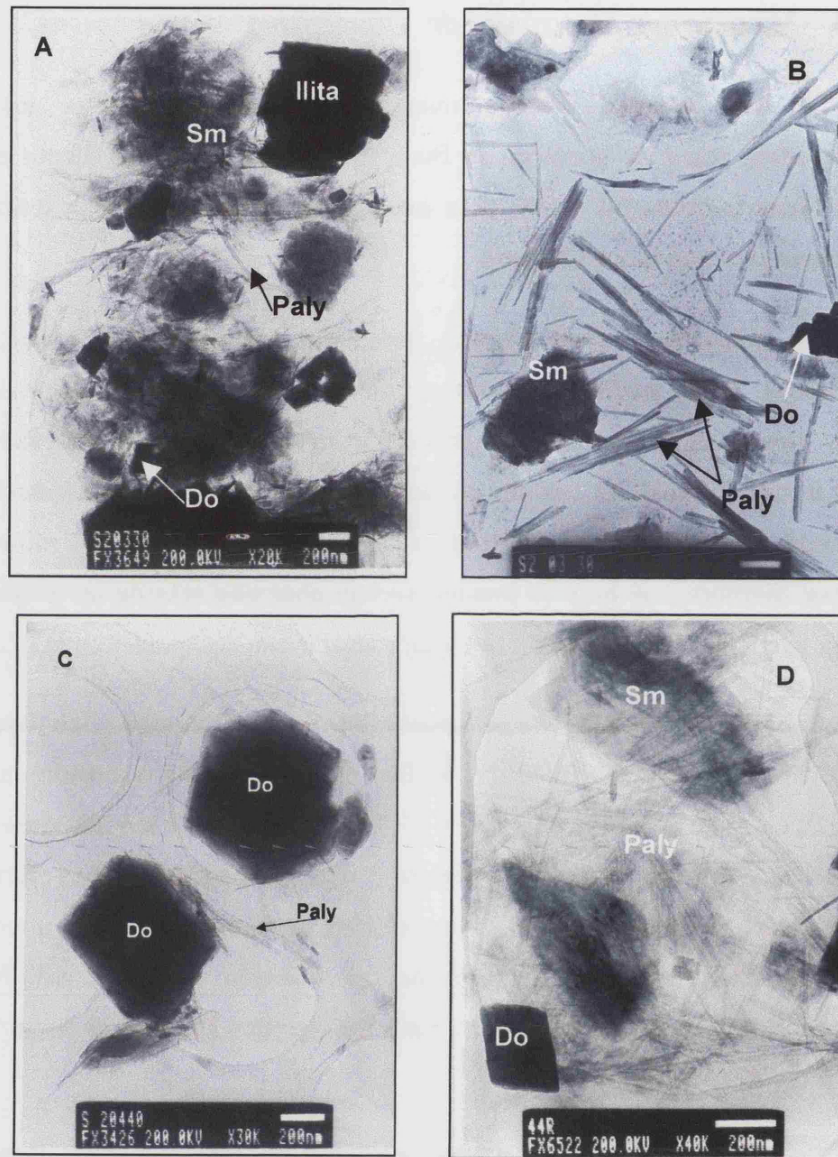


Figura 4.15 Microfotografías de las Arcillas Blancas (niveles N1 y N2) realizadas con Microscopía Electrónica de Transmisión a 200 kV. A) Fotografía general con plaquitas de illita, esmectita, romboedros de dolomita y fibras de palygorskita B) Esmectita y fibras de palygorskita aisladas. C) Romboedros de dolomita y fibras de palygorskita D) Fibras de palygorskita sobre esmectita algodonosa. Do: dolomita; Sm: esmectita; Paly: palygorskita.

Minerales	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares			Cargas	
PALYGORSKITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	CLam
1	7,98	0,02	8,00	1,08	1,05	1,70	0,00	3,83	0,04	0,14	0,00	-0,21	0,23
2	7,56	0,44	8,00	1,36	0,99	1,52	0,01	3,88	0,09	0,13		0,13	0,31
3	7,58	0,42	8,00	1,15	1,06	1,53	0,00	3,74	0,10	0,26	0,28	-0,31	0,74
4	7,56	0,44	8,00	2,21	0,59	0,83	0,00	3,64	0,07	0,22	0,00	0,08	0,36
5	7,84	0,16	8,00	1,24	0,82	1,90	0,00	3,96	0,03	0,04	0,08	-0,02	0,18
6	7,70	0,30	8,00	1,65	0,54	1,73	0,00	3,92	0,10	0,03	0,03	0,03	0,26
7	7,62	0,38	8,00	1,58	0,53	1,73	0,00	3,84	0,20	0,11	0,10	-0,21	0,61
8	7,27	0,73	8,00	2,24	0,35	1,11	0,00	3,70	0,05	0,40	0,22	-0,01	0,72
9	7,24	0,76	8,00	1,51	0,42	2,30	0,00	4,23	0,05	0,00	0,28	0,39	0,38
10	7,91	0,09	8,00	1,25	0,85	1,83	0,00	3,93	0,04	0,04	0,00	-0,04	0,13
MEDIA	7,63	0,37	8,00	1,53	0,72	1,62	0,00	3,87	0,08	0,14	0,11	-0,02	0,39
CAOLINITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	CLam
1	4,03	-0,03	4	3,72	0,15	0,04	0	3,91	0,04	0,01	0,17	-0,31	0,26
BEIDELLITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	CLam
1	7,39	0,61	8,00	2,85	0,53	0,80	0,00	4,18	0,07	0,55	0,15	-0,26	0,84
2	7,10	0,90	8,00	3,30	0,38	0,54	0,03	4,25	0,03	0,55	0,03	0,24	0,64
3	7,42	0,58	8,00	2,00	1,24	1,02	0,02	4,28	0,10	0,40	0,14	-0,16	0,74
4	7,62	0,38	8,00	2,24	0,92	1,12	0,00	4,28	0,07	0,41	0,11	-0,28	0,66
5	7,13	0,87	8,00	2,93	0,55	0,77	0,01	4,26	0,16	0,53	0,00	0,02	0,85
6	7,04	0,96	8,00	3,01	0,41	0,73	0,01	4,16	0,07	0,69	0,36	-0,24	1,19
7	6,92	1,08	8,00	3,27	0,35	0,54	0,00	4,16	0,02	0,90	0,21	-0,06	1,15
8	7,18	0,82	8,00	2,31	0,92	1,03	0,00	4,27	0,03	0,81	0,17	-0,23	1,05
9	7,58	0,42	8,00	2,74	0,64	0,86	0,00	4,24	0,07	0,39	0,03	-0,14	0,56
10	7,06	0,94	8,00	3,03	0,47	0,74	0,00	4,25	0,05	0,76	0,09	0,00	0,94
11	7,11	0,89	8,00	3,47	0,41	0,41	0,00	4,29	0,03	0,39	0,00	0,46	0,45
12	7,73	0,27	8,00	2,56	0,81	0,87	0,00	4,24	0,13	0,15	0,00	-0,15	0,41
13	7,66	0,34	8,00	3,23	0,41	0,40	0,00	4,04	0,04	0,51	0,04	-0,28	0,63
14	6,92	1,08	8,00	3,77	0,18	0,20	0,00	4,15	0,00	0,83	0,00	0,25	0,83
15	6,77	1,23	8,00	3,57	0,48	0,06	0,02	4,13	0,03	0,58	0,26	0,35	0,90
16	7,62	0,38	8,00	2,37	0,95	0,94	0,00	4,26	0,08	0,23	0,14	-0,16	0,53
17	6,98	1,02	8,00	3,05	0,45	0,65	0,01	4,16	0,06	0,86	0,18	-0,16	1,16
18	7,10	0,90	8,00	3,03	0,45	0,63	0,02	4,13	0,06	0,75	0,24	-0,22	1,11
19	6,42	1,58	8,00	3,95	0,22	0,25	0,00	4,42	0,11	0,12	0,24	1,01	0,58
20	6,43	1,57	8,00	4,19	0,14	0,15	0,01	4,49	0,01	0,15	0,09	1,33	0,26
21	6,65	1,35	8,00	3,61	0,22	0,37	0,00	4,20	0,05	0,78	0,23	0,23	1,11
22	7,31	0,69	8,00	2,82	0,60	0,85	0,01	4,27	0,05	0,54	0,07	-0,02	0,71
23	7,22	0,78	8,00	2,47	0,59	1,16	0,02	4,24	0,31	0,45	0,11	-0,41	1,18
MEDIA	7,15	0,85	8,00	3,03	0,54	0,66	0,01	4,23	0,07	0,54	0,13	0,05	0,80
ILLITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	CLam
1	6,84	1,16	8,00	3,18	0,40	0,56	0,00	4,14	0,04	0,99	0,24	-0,14	1,31
2	6,62	1,38	8,00	3,36	0,39	0,38	0,00	4,13	0,04	1,17	0,14	0,01	1,39
3	6,34	1,66	8,00	3,78	0,15	0,21	0,00	4,14	0,02	1,08	0,31	0,21	1,43
4	6,43	1,57	8,00	3,58	0,20	0,27	0,00	4,05	0,09	1,26	0,22	-0,12	1,66
5	6,39	1,61	8,00	3,71	0,12	0,28	0,00	4,11	0,01	0,81	0,71	0,05	1,54
6	5,98	2,02	8,00	1,09	1,59	2,02	0,16	4,86	0,04	1,03	0,18	0,72	1,29
MEDIA	6,43	1,57	8,00	3,12	0,48	0,62	0,03	4,24	0,04	1,06	0,30	0,12	1,44

Tabla 4.2 Fórmulas estructurales calculadas a partir de los análisis químicos puntuales obtenidos con TEM de diversas muestras de Arcillas Blancas. S tet: Suma de cationes tetraédricos; S oct: suma de cationes octaédricos; CO: Carga octaédrica; CL: carga laminar.

Los cristales de dolomita son idiomorfos, con hábito romboédrico y tamaños comprendidos entre 100 y 800 nm (Figura 4.15.d). Se han realizado varios análisis químicos puntuales sobre estos cristales detectándose Ca y Mg. El hecho de que no se haya encontrado ningún contenido en Fe descarta la posibilidad de que sea ankerita, tal y como hacía suponer la reflexión a 2.90 Å que aparecía en los análisis de DRX de las muestras de Arcillas Blancas.

Las micas observadas (Figura 4.15.a) tienen forma de láminas, son opacas y de tamaños micrométricos. Sus análisis químicos puntuales (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) corresponden a los de la moscovita, ya que son dioctaédricas (la suma de los cationes octaédricos es 4.24) y con carga tetraédrica. Presentan una carga laminar media de 1.44 y un contenido medio en K de 1.17, ambos valores son muy bajos para una mica, ya que, si atendemos a su carga laminar, se podría decir que son vermiculitas, pero se ha considerado que son illitas ya que en difracción de Rayos X encontramos reflexiones a 10 Å y no las correspondientes a la vermiculita. Así pues, esta baja carga indica que se trata de micas degradadas o en proceso de meteorización hacia illita y esmectitas.

Las esmectitas que encontramos en estos niveles de arcilla (Figura 4.15.a,b,c) tienen un aspecto que recuerda al de las partículas de mica, si bien se aprecia claramente su aspecto "picoteado" en superficie y bordes más irregulares, lo que en algunas ocasiones las diferencia de las micas. En otras ocasiones no se pueden distinguir por el aspecto, sino únicamente al ajustar la fórmula estructural (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) la cual es de esmectita ya que tienen una carga interlaminar comprendida entre 0.2-0.6, muy baja incluso para ser esmectitas. Por su carácter dioctaédrico (suma de cationes octaédricos 4.23) y carga tetraédrica, se han clasificado como beidellitas. Se trata de beidellitas de baja carga (el rango en el que

oscilan los valores es 0.21-0.60) comparadas con las que aparecen en bibliografía (Newman, 1987). Los contenidos en silicio (6.42 y 7.66), así como los de aluminio (0.27 - 1.58, el Al tetraédrico y 2 - 3.95, el aluminio octaédrico), oscilan entre márgenes muy amplios; en cuanto al contenido en hierro, es elevado (0.14-0.95) pero no lo suficiente como para clasificarlas como esmectitas ricas en hierro. En cuanto a la cantidad de K que presentan (0.12-0.90) es elevada para ser beidellitas y esto se interpreta como consecuencia de su origen por degradación de micas. Si bien son muy variables en cuanto a composición, todas se pueden clasificar como beidellitas pobres en Al y con contenidos de hierro.

En cuanto a los minerales fibrosos que encontramos, éstos aparecen superpuestos a micas y esmectitas o bien como haces de fibras aislados (Figura 4.15.a,b,c,e) presentando longitudes comprendidas entre 100 nm y 1 μm . Su composición química (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) es muy próxima a la de la palygorskita teórica en cuanto a que tiene similares proporciones de Al y Mg en posición octaédrica, si bien, son muy ricas en Fe (valores comprendidos entre 0.35 y 1.05 % con un 0.71 % de media). El número de ocupación octaédrica es muy bajo (3.86) (García-Romero y Suárez, 2010). La presencia de cationes interlaminares como Ca, K o Na entra dentro de lo normal.

La caolinita aparece en forma de cristales hexagonales (Figura 4.15) y los análisis realizados sobre dichos cristales (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.) indican que parte del aluminio octaédrico está sustituido por Fe y, en menor proporción, por Mg, lo cual se compensa con pequeñas proporciones de Na, K y Ca, como cationes interlaminares. En general, todos los minerales de arcilla encontrados en las Arcillas Blancas, presentan cantidades elevadas de Fe y, en menor proporción, de Mg.

En cuanto a las muestras correspondientes a las Arcillas Rojas, niveles N3 y N4, se puede observar su aspecto y la morfología de sus cristales en las fotografías de la Figura 4.16. Se han detectado como minerales predominantes, micas, esmectitas con composición de beidellita, illita, caolinita y, como minerales minoritarios, óxidos de hierro y rutilo. En la Tabla 4.3 se muestran las fórmulas estructurales determinadas a partir de los análisis puntuales realizados sobre los minerales.

Los cristales de caolinita tienen hábito pseudo hexagonal (Figura 4.16.a). Su fórmula cristaloquímica (Tabla 4.3) indica que en las posiciones octaédricas aparece Fe (0.04–0.26). Al igual que ocurría con los cristales de caolinita de las Arcillas Blancas, existen cationes interlaminares compensando una carga debida a las sustituciones octaédricas.

Las micas que aparecen en las Arcillas Rojas son pobres en K (0.48–1.30) y ricas en Na (0.16–1.15) comparadas con las de las Arcillas Blancas. Se han identificado como illitas dioctaédricas ($\Sigma \text{ oct} = 4.15$) con carga tetraédrica. Por su contenido en Na, estas micas podrían considerarse de composición próxima a la paragonítica. El contenido en Fe varía entre 0.12 y 0.48 siendo menor que el encontrado en las Arcillas Blancas. Por último, otras partículas con morfologías semejantes tienen composición química de esmectitas (Tabla 4.3). Se han identificado como esmectitas por su baja carga y designado como beidellitas por ser dioctaédricas ($\Sigma \text{ oct} = 4.29$) y tener carga tetraédrica ($1.45 > 0.70$). El aluminio octaédrico está sustituido en parte por Fe (0.33) y Mg (0.25). Además de los minerales citados anteriormente, que son mayoritarios y pertenecen todos al grupo de minerales de la arcilla, hay presencia de otros minerales como óxidos de Fe y rutilo (Figura 4.16). Los óxidos de Fe aparecen individualizados y con hábito radiado y el rutilo aparece en cristales aislados, aciculares, con longitudes de hasta 2 μm . El color rojo de estas

arcillas es consecuencia de los óxidos de hierro que presenta la muestra (ver Figura 4.16)).

Minerales	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares			Cargas	
CAOLINITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	C Lam
1	3,85	0,15	4	3,67	0,04	0	0	3,71	0,03	0,53	0,43	-0,87	1,02
2	3,94	0,06	4	3,68	0,06	0	0	3,74	0,01	0,62	0,22	-0,78	0,86
3	3,8	0,2	4	3,62	0,15	0	0	3,77	0,08	0,23	0,5	-0,69	0,89
4	3,86	0,14	4	3,61	0,1	0,07	0	3,78	0,01	0,52	0,31	-0,73	0,85
5	3,97	0,03	4	3,55	0,26	0,11	0	3,92	0,02	0,21	0,15	-0,35	0,4
MEDIA	3,88	0,12	4,00	3,63	0,12	0,04	0,00	3,78	0,03	0,42	0,32	-0,68	0,80
BEIDELLITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	C Lam
1	6,54	1,46	8,00	3,04	0,89	0,52	-	4,45	0,09	0,37	0,04	0,83	0,59
2	6,44	1,56	8,00	3,75	0,38	0,20	0,03	4,36	0,02	0,63	0,00	0,91	0,67
3	6,66	1,34	8,00	3,66	0,43	0,30	-	4,39	0,05	0,14	0,25	0,87	0,49
4	6,94	1,06	8,00	2,81	0,92	0,54	-	4,26	0,05	0,56	0,15	0,25	0,81
5	6,73	1,27	8,00	3,70	0,35	0,34	-	4,39	0,03	0,38	0,00	0,84	0,44
6	6,74	1,26	8,00	4,13	0,12	-	0,02	4,27	0,04	0,26	0,09	0,83	0,43
7	6,52	1,48	8,00	3,99	0,12	0,00	-	4,11	0,09	0,49	0,49	0,33	1,16
8	6,44	1,56	8,00	4,08	0,06	-	-	4,14	0,00	0,66	0,49	0,41	1,15
9	6,23	1,77	8,00	3,98	0,21	-	-	4,21	0,05	0,71	0,31	0,64	1,13
10	6,42	1,58	8,00	3,86	0,16	0,16	0,00	4,18	0,05	0,66	0,44	0,37	1,21
11	6,37	1,63	8,00	4,06	0,16	0,06	0,00	4,29	0,03	0,43	0,34	0,80	0,83
12	6,50	1,50	8,00	3,95	0,13	0,07	4,15	12,38	0,00	0,64	0,48	0,38	1,12
13	6,14	1,86	8,00	3,87	0,34	0,02	4,25	12,75	0,05	0,56	0,46	0,75	1,11
14	6,48	1,52	8,00	4,02	0,09	0,06	4,17	12,46	0,03	0,56	0,43	0,46	1,06
15	6,50	1,50	8,00	3,83	0,23	0,17	4,24	12,56	0,05	0,59	0,25	0,56	0,94
16	6,42	1,58	8,00	3,73	0,29	0,30	4,32	12,66	0,05	0,49	0,33	0,66	0,92
MEDIA	6,50	1,50	8,00	3,78	0,31	0,21	1,51	6,87	0,04	0,51	0,28	0,62	0,88
ILLITA	Si-t	Al-t	S tet.	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S oct.	Ca	K	Na	CO	C Lam
1	6,17	1,83	8,00	3,90	0,17	0,07	4,15	12,37	0,00	1,30	0,16	0,37	1,46
2	6,17	1,83	8,00	3,69	0,39	0,07	4,14	12,36	0,08	0,52	0,79	0,36	1,47
3	6,10	1,90	8,00	3,86	0,18	0,04	4,08	12,19	0,02	1,22	0,45	0,19	1,71
4	6,26	1,74	8,00	3,92	0,12	0,07	4,10	12,24	0,04	0,84	0,57	0,24	1,50
5	6,04	1,96	8,00	3,88	0,17	0,00	4,05	12,16	0,04	0,90	0,82	0,16	1,80
6	6,04	1,96	8,00	3,88	0,17	0,00	4,05	12,16	0,04	0,90	0,82	0,16	1,80
7	5,91	2,09	8,00	3,62	0,48	0,00	4,10	12,31	0,08	0,48	1,15	0,31	1,79
8	6,17	1,83	8,00	3,90	0,17	0,07	0,00	4,15	0,00	1,30	0,16	0,37	1,46
9	6,13	1,87	8,00	4,10	0,06	0,03	4,18	12,52	0,02	1,03	0,28	0,52	1,35
MEDIA	6,11	1,89	8,00	3,86	0,21	0,04	3,65	11,38	0,04	0,94	0,58	0,30	1,59

Tabla 4.3 Fórmulas estructurales calculadas a partir de los análisis químicos puntuales obtenidos con TEM de diversas muestras de Arcillas Rojas. S tet: Suma de cationes tetraédricos; S oct: suma de cationes octaédricos; CO: Carga octaédrica; CL: carga laminar.

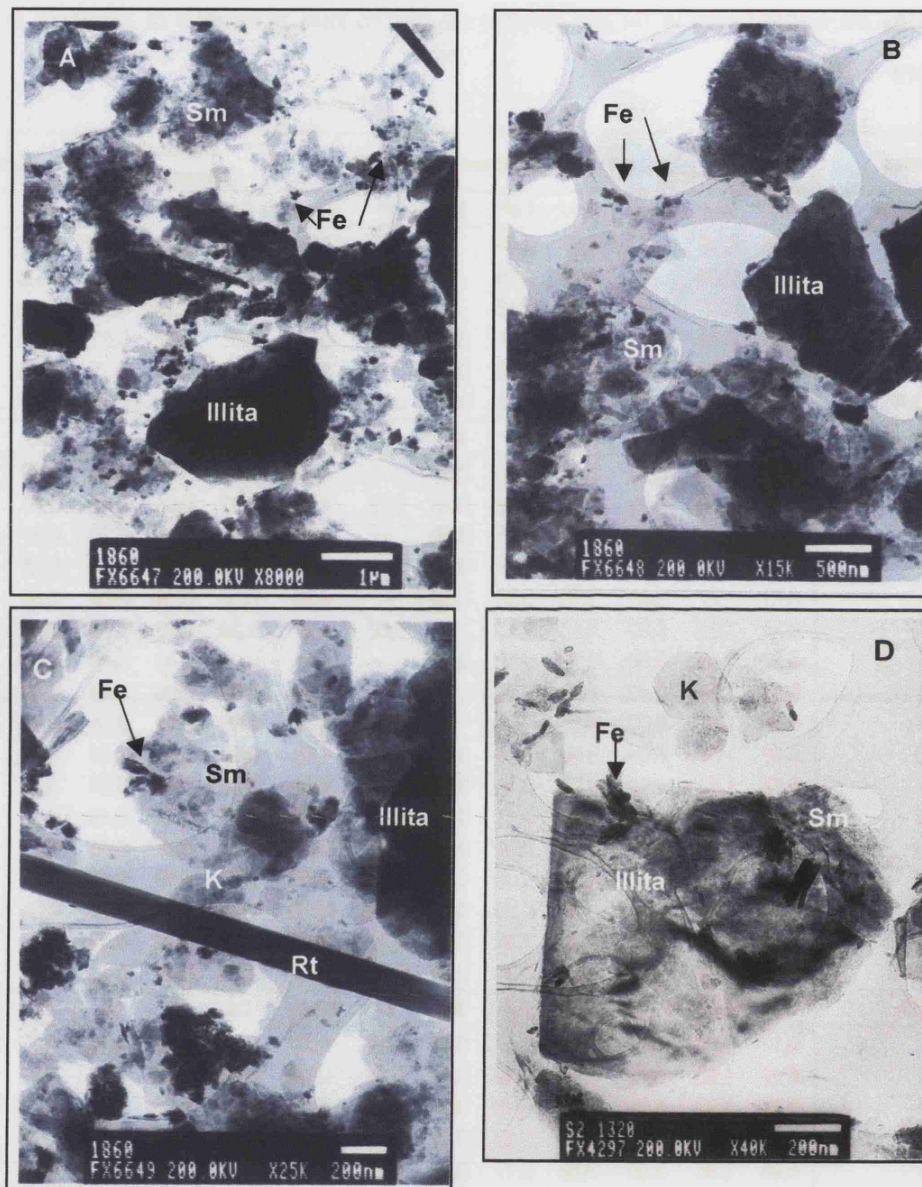


Figura 4.16 Microfotografías realizadas con Microscopía Electrónica de Transmisión a 200 kV, de las Arcillas Rojas (niveles N3 y N4). A) Aspecto general de la muestra. Illita y óxidos de Fe. B) Illita y esmectita C) Cristal de rutilo, illita, esmectita y óxidos de Fe D) Caolinita, illita y esmectita. Sm: esmectita; K: caolinita; Fe: óxidos de Fe; Rt: rutilo

4.1.1.5. Resumen de la caracterización mineralógico-química.

Basándonos en los cambios texturales y de color de los niveles sedimentarios, y en los resultados de los análisis de difracción, fluorescencia y microscopía electrónica, se han diferenciado dos paquetes de arcilla: uno superior de colores claros, constituido por arcillas illíticas con carbonatos, y otro inferior de tonalidades rojizas, constituido por arcillas illíticas sin carbonatos.

Las arcillas de la unidad superior se han denominado "Arcillas Blancas" y la unidad inferior "Arcillas Rojas". Las primeras se caracterizan por la presencia de carbonatos, esmectita y palygorskita. Las segundas carecen de carbonatos y palygorskita y se caracterizan por tener un porcentaje mayor de filosilicatos y ser más aluminicas.

Cada una de estas unidades se ha subdividido en otros dos niveles. Las Arcillas Blancas comprenden los niveles N1 y N2 y se distinguen entre sí por el color, textura y el tipo de carbonato. Las Arcillas Rojas comprenden los niveles N3 y N4 y se diferencian por el color, textura, análisis químico y mineralógico.

Desde un punto de vista cerámico, todas las muestras arcillosas de la serie se clasifican como "Arcillas Comunes". Desde un punto de vista petrográfico, las arcillas de la unidad "Arcillas Blancas" son arcillas margosas, por su elevado contenido en carbonatos, y las arcillas de la unidad "Arcillas Rojas" son arcillas illítico-caoliníticas.

En la Figura 4.17, se resumen, en forma de tabla, las características mineralógicas y químicas principales de cada uno de los niveles arcillosos.

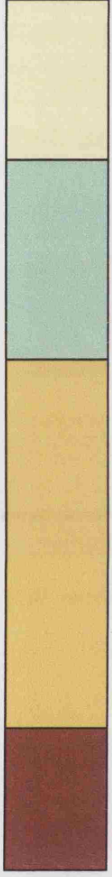




Columna-tipo	Unidad	Nivel	Muestras	"Visu"	Mineralogía (%)	Elementos mayores (%)
	Arcillas Blancas	N1	1 m		Calcita 10 Dolomita 55 Quarzo 5 Illita 14 Caolinita < 5 Esmectita < 5 Palygorskita < 5	SiO ₂ = 22,25 Al ₂ O ₃ = 9,28 CaO = 26,57 K ₂ O = 1,44 MgO = 5,10 Fe ₂ O ₃ = 3,37
			3 m			
	Arcillas Blancas	N2	4 m		Dolomita 35 Quarzo 15 Illita 30 Caolinita 10 Esmectita < 5 Palygorskita < 5	SiO ₂ = 32,63 Al ₂ O ₃ = 13,37 CaO = 12,87 K ₂ O = 2,48 MgO = 8,88 Fe ₂ O ₃ = 4,87
			7 m			
			10 m			
	Arcillas Rojas	N3	13 m		Quarzo 40 Feldespato < 5 Illita 45 Caolinita 10 Esmectita < 5 (ocasional) Hematites < 5	SiO ₂ = 52,43 Al ₂ O ₃ = 23,75 CaO = 0,3 K ₂ O = 3,28 MgO = 0,8 Fe ₂ O ₃ = 9,21
			16 m			
			18 m			
		N4	21 m		Quarzo 30 Feldespato 5 Illita 50 Caolinita 15 Hematites < 5 Clorita < 5 (ocasional)	SiO ₂ = 50,41 Al ₂ O ₃ = 24,94 CaO = 0,73 K ₂ O = 3,10 MgO = 0,54 Fe ₂ O ₃ = 9,7
			25 m			

Figura 4.17 Resumen de los niveles arcillosos definidos en la cantera del Salobral. Para los análisis químicos tan sólo se han seleccionado los elementos más representativos y se ha realizado una media entre las muestras correspondientes a cada nivel.

4.1.2. Caracterización de las muestras arcillosas de los acopios

En el proceso industrial cerámico, una vez extraída la arcilla de la cantera, ésta se extiende a lo largo de grandes superficies y se va removiendo durante un año en lo que se denomina “proceso de maduración”, con lo cual se homogeniza. Posteriormente, se transporta hasta la fábrica donde se deposita en acopios, a cielo abierto. Cada uno de estos acopios es representativo de los niveles arcillosos definidos en el anterior apartado por lo que se puede considerar que una muestra tomada de dicho acopio representa el “todo-uno” de ese nivel. Las muestras que se caracterizan en el presente apartado se han tomado de estos acopios.

Puesto que se han seleccionado muestras de los acopios correspondientes a los niveles N1, N2, N3 y N4 definidos en la cantera, se han denominado con esa misma nomenclatura. En la Figura 4.19 se muestra una fotografía en la que se aprecia el color y aspecto de estas muestras una vez molidas.

A continuación, se relacionan los resultados de la caracterización mineralógica y química de las muestras N1, N2, N3 y N4, representativas de los niveles con el mismo nombre.

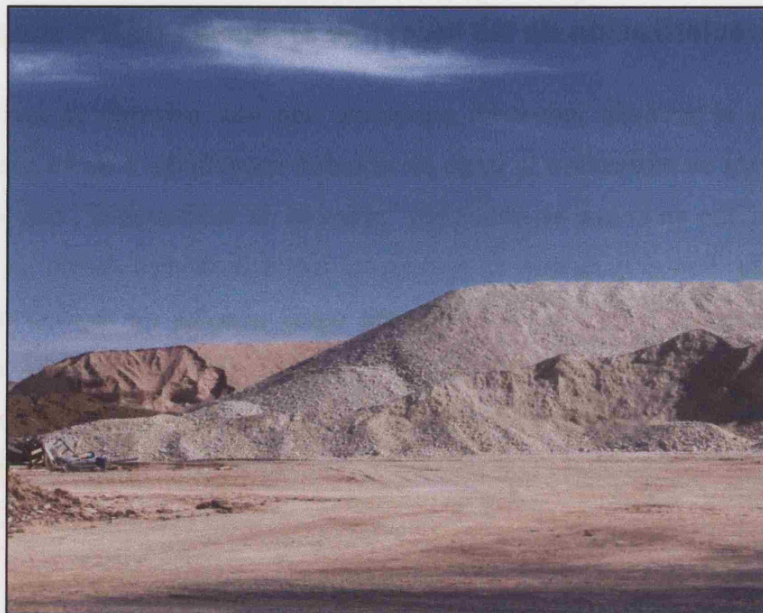


Figura 4.18 Acopios de materiales arcillosos



Figura 4.19 Aspecto de las cuatro muestras arcillosas representativas de los niveles N1, N2, N3, N4, tomadas de los acopios de la fábrica.

4.1.2.1. Análisis mineralógico

La composición mineralógica se ha determinado por DRX, tal y como se indicó en el capítulo 3. En primer lugar, se ha realizado el análisis del polvo total, molido a tamaño inferior de 50 μm , a partir del cual se identifican todos los minerales que componen la muestra. Posteriormente, para identificar los minerales laminares, se han preparado agregados orientados con la fracción inferior a 2 μm , obtenida por decantación, y se han sometido a diversos tratamientos: solvatación con etilenglicol para identificar las esmectitas y tratamiento térmico a 550 $^{\circ}\text{C}$ para confirmar la presencia de caolinita. La estimación de las proporciones relativas entre minerales se ha efectuado por poderes reflectantes, tal y como se explica en el capítulo 3.

En la Figura 4.20 y Figura 4.21 vemos los difractogramas representativos de las muestras de Arcillas Blancas, correspondientes a los niveles N1 y N2 y en la Figura 4.22 y Figura 4.23 vemos los correspondientes a las Arcillas Rojas, esto es, los niveles N3 y N4. En el texto se relacionan las fases minerales detectadas en cada una de las muestras arcillosas, señalando, para cada una de las fases y entre paréntesis, únicamente su reflexión principal. En las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6 se relaciona una estimación de los minerales.

En N1, como puede verse en el difractograma de polvo (Figura 4.20), la fase mineral predominante es la dolomita (2.90 Å), seguida de cuarzo (3.33 Å), calcita (3.03 Å) y filosilicatos (4.45 Å), con presencia de plagioclasas (3.19 Å). Se trata de una muestra con reflexiones de poca intensidad, con una línea de fondo importante debido a la poca cristalinidad de los filosilicatos, que presentan picos anchos y de poca intensidad. Cabe destacar la cristalinidad de las reflexiones correspondientes a la dolomita, estrechas y con bastante intensidad respecto a la línea de fondo.

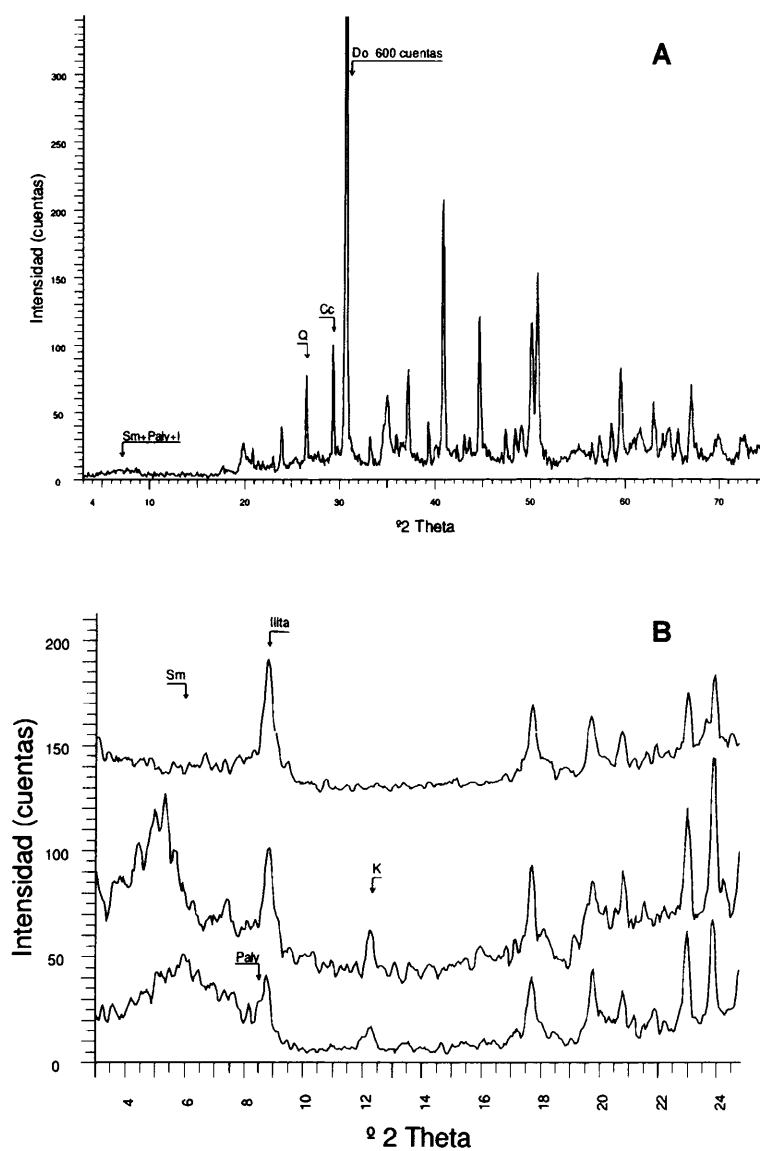


Figura 4.20 Difractogramas de la muestra N1. A) Difractograma de polvo representativo del "todo-uno". B) Difractogramas de agregados orientados de la fracción arcilla (< 2 μm). AO: agregado orientado sin tratamiento; AO+EG: agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+TT: agregado orientado calcinado a 550 °C. Q: cuarzo; Do: dolomita; Cc: calcita; Sm: esmectita; K: caolinita; Paly: palygorskita.

En el agregado orientado, la primera reflexión a 14 \AA se desplaza a 17 \AA al solvatarse con etilenglicol y con el tratamiento térmico colapsa a 10.02 \AA , lo que indica la presencia de esmectita. Las reflexiones a 10 y 5 \AA permanecen invariables con los distintos tratamientos por lo que corresponden a illita. Las reflexiones a 7 y 3.5 \AA desaparecen con el tratamiento térmico y no varían al ser solvatados con etilenglicol por lo que se han asignado a caolinita.

El contenido en carbonatos de esta muestra es superior al 50% , encontrándose la dolomita en mayor proporción que la calcita. El contenido en filosilicatos es menor (20%) mientras que el cuarzo se encuentra en una proporción inferior al 5% . Dentro de la fracción inferior a $2 \text{ }\mu\text{m}$, la illita es el mineral predominante (70%) mientras que la caolinita, esmectita y palygorskita se encuentran en cantidades inferiores al 10% .

En la muestra N2 (Figura 4.21), como fases minerales mayoritarias tenemos dolomita (2.90 \AA), cuarzo (3.35 \AA) y filosilicatos (4.45 \AA); como minerales minoritarios hay feldespatos (3.21 \AA). Se trata de una muestra con una línea de fondo acusada, al igual que la muestra N1, y con picos de poca intensidad. En cuanto a los minerales de la arcilla, a partir de los agregados orientados, se han detectado esmectita, illita y caolinita.

Esta muestra tiene dolomita como mineral mayoritario, con 35% , y un mayor contenido en cuarzo (15%) que la muestra N1. Los filosilicatos constituyen un 45% , casi la mitad de la muestra y el feldespato aparece en muy pequeña cantidad ($< 5 \%$). Dentro de la fracción inferior a $2 \text{ }\mu\text{m}$, el mineral predominante es la illita que se encuentra entre un 60 y un 70% , seguido de caolinita (20%) y, en menor cantidad, esmectita ($< 10 \%$) y palygorskita ($< 5 \%$).

En el difractograma de polvo de la muestra N3 (Figura 4.22) se detecta como fase mineral predominante el cuarzo, en una proporción del 40 %. Además, hay plagioclasa cálcica (< 5 %) y filosilicatos (55 %), encontrándose estos últimos en proporciones bastante similares a las de cuarzo. Dentro de los filosilicatos el componente mayoritario es la illita (70-80 %), seguida de caolinita (10-20 %) e indicios de esmectita (< 5 %). Los minerales de esta muestra tienen mayor cristalinidad que los de las muestras N1 y N2, ya que presentan reflexiones de mayor intensidad y mejor definidas.

La muestra N4 (Figura 4.23) presenta como minerales predominantes cuarzo (35 %) y filosilicatos (60 %). La cantidad de feldespatos presentes está en mayor cantidad que en las muestras anteriores y se aprecia plagioclasa cálcica y feldespato potásico, con un 5 %. También presenta hematites (2.69 Å). Los minerales de la arcilla que aparecen son illita, que está en una proporción del 75 %, y caolinita, en una proporción del 25 %. Esta muestra presenta poco ruido de fondo y las reflexiones de los minerales están mejor definidas que en las muestras anteriores.

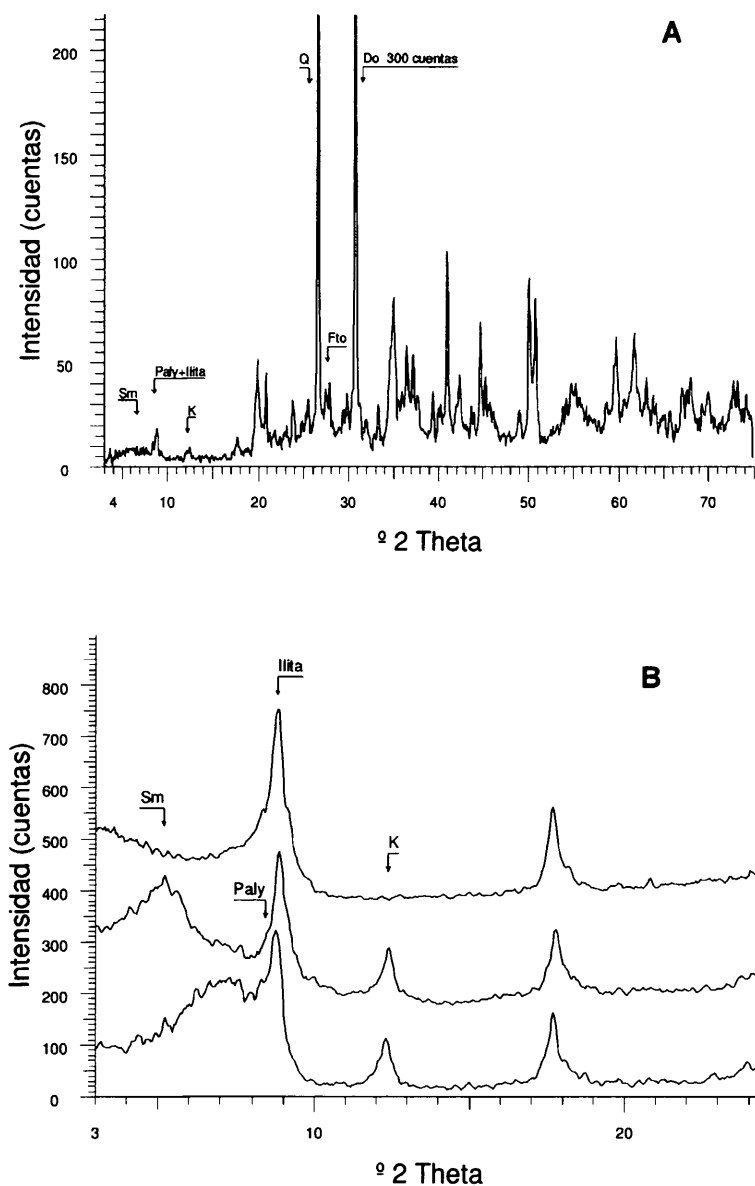


Figura 4.21 Difractogramas de la muestra N2. A) Difractograma de polvo representativo del "todo-uno". B) Difractogramas de agregados orientados de la fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$). AO: agregado orientado sin tratamiento; AO+EG: agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+TT: agregado orientado calcinado a 550°C . Q: cuarzo; Do: dolomita; Fto: feldespato; Sm: esmectita; K: caolinita; Paly: palygorskita.

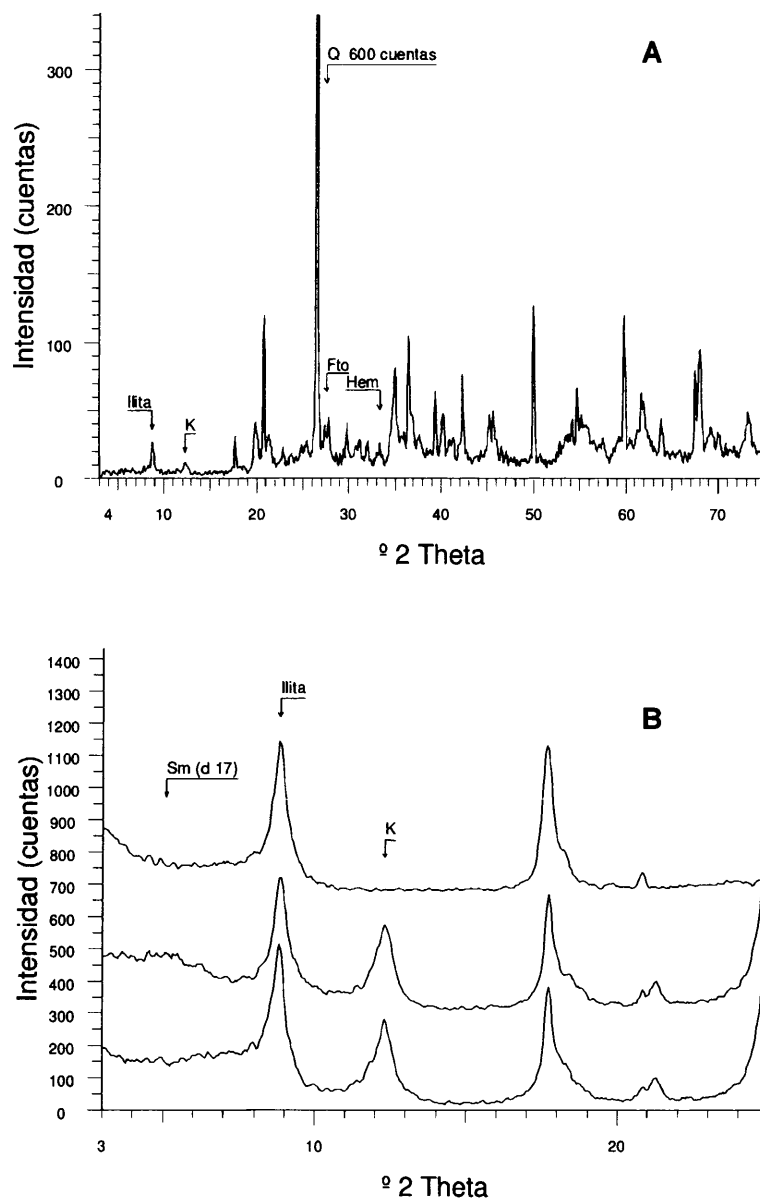


Figura 4.22 Difractogramas de la muestra N3. A) Difractograma de polvo representativo del "todo-uno". B) Difractogramas de agregados orientados de la fracción arcilla (< 2 μm). AO: agregado orientado sin tratamiento; AO+EG: agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+TT: agregado orientado calcinado a 550 $^{\circ}\text{C}$. Q: cuarzo; Fto: feldespato; Hem: hematites; Sm: esmectita; K: caolinita.

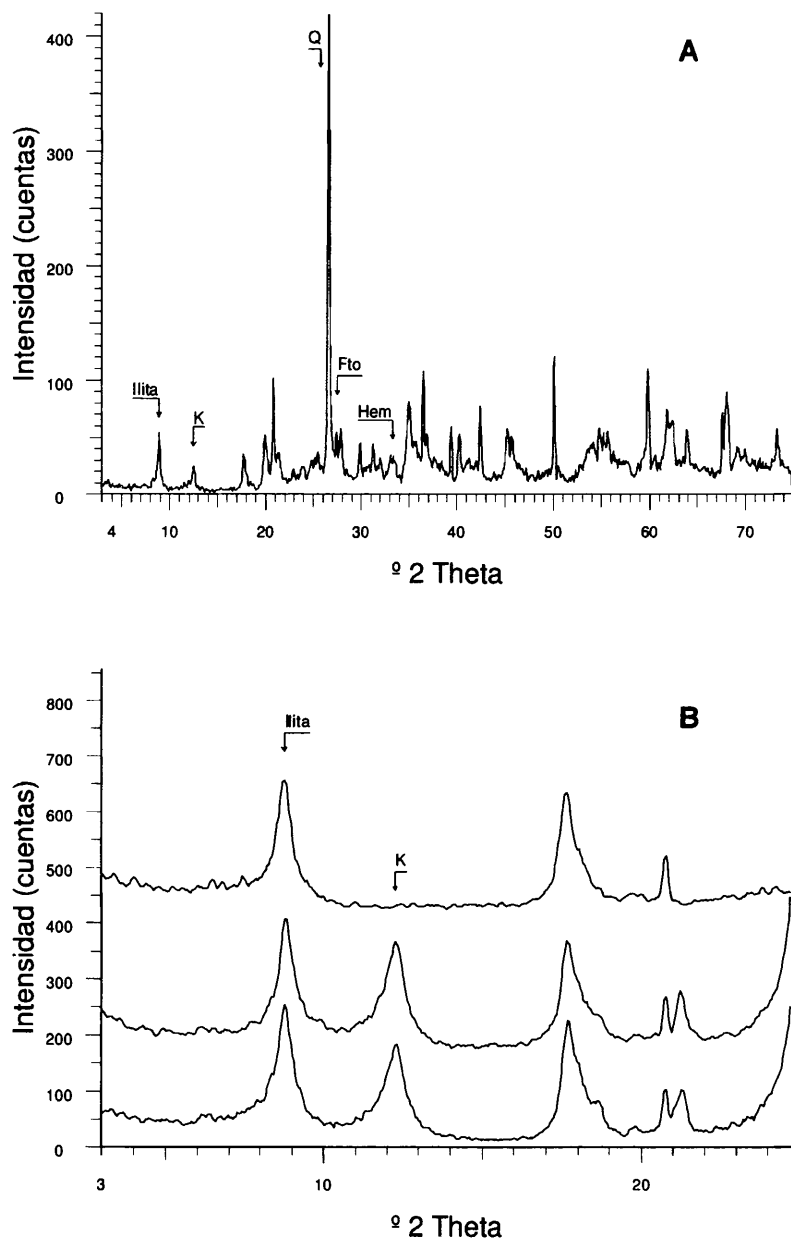


Figura 4.23 Difractogramas de la muestra N4. A) Difractograma de polvo representativo del "todo-uno". B) Difractogramas de agregados orientados de la fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$). AO: agregado orientado sin tratamiento; AO+EG: agregado orientado solvatado con etilenglicol; AO+TT: agregado orientado calcinado a 550°C . Q: cuarzo; Fto: Feldespato; Hem: hematites; K: caolinita.

En resumen, la caracterización de las muestras de los acopios, pone de manifiesto que éstas son representativas del "todo-uno" de cada nivel, ya que, como era de esperar, su caracterización mineralógica coincide con la de las muestras de los sondeos.

Las muestras N1 y N2 se caracterizan por la presencia de carbonatos y, dentro de la fracción arcillosa, por la presencia de esmectita y palygorskita. Por su elevado contenido en carbonatos, se podrían clasificar como margas.

Las muestras correspondientes a las Arcillas Rojas (N3 y N4) se caracterizan por la ausencia de carbonatos, un mayor contenido en filosilicatos que las Arcillas Blancas y, dentro de los minerales arcillosos, por presentar una composición esencialmente illítica, con un contenido importante de caolinita. Se pueden clasificar como arcillas illítico-caoliníticas.

En las siguientes tablas (Tabla 4.4, Tabla 4.5 y Tabla 4.6) se resume la mineralogía de cada muestra.

Muestra	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Feldespatos	Filosilicatos
N1	5	5-10	60-70	<1	20
N2	15	-	35	<5	45
N3	40	-	-	<5	55
N4	35	-	-	5	60

Tabla 4.4 Cantidad relativa de las fases minerales que componen el "todo-uno", expresado en porcentaje.

Muestra	Esmectita	Illita	Caolinita	Palygorskita
N1	< 10 %	70 %	< 10 %	< 10
N2	< 10 %	60-70 %	20 %	< 5
N3	< 5 %	70-80 %	10-20 %	-
N4	-	75 %	25 %	-

Tabla 4.5 Cantidad relativa de las fases minerales que componen la fracción inferior a 2 μm .

La mineralogía total, referida al "todo-uno" de la muestra, se resume en la Tabla 4.6:

Muestra	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Feldespatos	Illita	Caolinita	Esmectita	Palygorskita
N1	5	10	60	indicios	14	< 3	< 3	< 3
N2	15	-	35	< 5	30	10	5	< 3
N3	40	-	-	5	44	10	< 3	-
N4	35	-	-	5	45	15	-	-

Tabla 4.6 Estimación de la composición mineralógica de las muestras tomadas de los acopios, referida al todo-uno de la muestra. Expresado en porcentajes.

4.1.2.2. Análisis químico

El análisis químico de las muestras se ha realizado por Fluorescencia de Rayos X sobre muestra total. En la Tabla 4.7 se relacionan los resultados obtenidos.

MUESTRA	N1	N2	N3	N4
SiO ₂	23,81	40,53	50,98	50,63
Al ₂ O ₃	9,81	17,89	22,42	24,88
Fe ₂ O ₃	3,41	6,87	8,62	9,84
CaO	17,86	6,66	1,53	0,57
MgO	12,01	5,51	1,54	0,73
K ₂ O	1,66	3,23	3,05	3,14
Na ₂ O	0,49	0,80	0,97	1,33
SO ₃	0,20	0,10	0,07	0,02
TiO ₂	0,31	0,64	0,92	1,04
MnO	0,15	0,21	0,05	0,04
SiO	0,06	0,04	0,03	0,03
NO	-	-	0,01	-
ZrO ₂	0,01	0,01	0,02	0,01
BaO	0,06	0,07	0,06	0,06
P ₂ O ₅	0,07	0,11	0,12	0,15
PbO	0,01	0,02	0,02	0,02
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01
Ppc	29,96	17,23	9,52	7,41
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,43	2,27	2,27	2,03
TOTAL	99,88	99,91	99,90	99,93

Tabla 4.7 Análisis químico (FRX) del "todo-uno" de las muestras N1, N2, N3 y N4. Se expresa en tanto por ciento en peso. Ppc: pérdida de peso por calcinación a 1050 °C durante 1 hora.

Los resultados del análisis químico por Fluorescencia de Rayos X corroboran los datos obtenidos con la Difracción de Rayos X y también coinciden con los análisis químicos medios de las muestras de los sondeos.

En N1, los valores de sílice y alúmina son notablemente inferiores a los que presentan las muestras N2, N3 y N4 debido al alto contenido en carbonato que hace disminuir la cantidad de cuarzo y de filosilicatos. La

pérdida por calcinación, así como el contenido en calcio y en magnesio son elevados debido al alto contenido en carbonatos (dolomita y calcita). El contenido en hierro es bajo.

En N2, el contenido en sílice y alúmina corresponden con el contenido en filosilicatos, que es superior al contenido en la muestra N1. La pérdida por calcinación es elevada debido a la presencia de dolomita, lo que se confirma por el elevado porcentaje en calcio y magnesio. Caben destacar también los contenidos en hierro y potasio, este último debido al contenido en illita.

En N3, predomina la sílice como consecuencia de su alto contenido en cuarzo y filosilicatos. La elevada proporción de alúmina (22,42 %) se debe al contenido en arcillas dioctaédricas. El potasio corresponde a la illita. La cantidad de hierro es elevada y es la causante del tono amarillo anaranjado de estas arcillas. La pérdida por calcinación tiene un valor bajo puesto que no existen carbonatos y sólo se reflejan los grupos OH, producto de la desoxidrilación de las minerales de arcilla.

En N4, la composición química es similar a la de la muestra N3, con contenidos altos en SiO_2 debido a la cantidad de cuarzo y filosilicatos, y pobres en CaO y MgO debido a la ausencia de carbonatos. La cantidad de Al_2O_3 es superior a la de la muestra N3 indicando la presencia de más filosilicatos ricos en aluminio. La cantidad de hierro también es superior que la de la muestra N3 y es la causante de su color rojo intenso.

Todas las muestras presentan valores químicos dentro del rango de variación que tienen las arcillas denominadas "arcillas comunes", excepto la muestra N1, para el valor de la sílice, que es muy bajo debido al alto contenido de esta muestra en carbonatos (González Díez, 2003).

4.1.2.3. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico

En la Figura 4.24 y Figura 4.25 se pueden ver las curvas del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y del Análisis Termogravimétrico (TG) de las Arcillas Blancas y de las Arcillas Rojas, respectivamente. Estos análisis se han realizado en las condiciones indicadas en el Apartado 3.2.3 del capítulo 3 de Metodología.

En la muestra N1 (Tabla 4.8), en las primeras etapas se pierde el agua de adsorción de las arcillas. Entre 200 y 400 °C se observan una serie de fluctuaciones debidas a la pérdida de agua estructural de esmectitas e illita. Puesto que el porcentaje de filosilicatos, en esta muestra, es muy bajo, estos picos apenas se manifiestan. A 550 °C se da la desoxidrilación de caolinita e illita. Entre 700 y 800 °C tenemos un doble pico endotérmico correspondiente a la descomposición de los carbonatos en dos fases, primero la liberación de MgO y, posteriormente, la de CaO. Esta reacción va acompañada de una importante pérdida de masa (23 %) correspondiente al CO₂ liberado. A partir de esta pérdida se puede hacer una estimación de la cantidad de carbonato, que sería aproximadamente el 50 % de la muestra, lo cual coincide con las estimaciones realizadas a partir de los análisis de DRX y FRX. A 900 °C se aprecia un pico exotérmico debido a la formación de silicatos cálcicos y magnésicos. A 1150 °C aparece un pico endotérmico que se ha interpretado como la fusión de la muestra. A 1150 °C, la pérdida de masa, desde el inicio del ensayo, es de un 28 %, lo cual coincide con la pérdida por calcinación del análisis químico (Tabla 4.7).

NIVEL	TEMPERATURA (°C)	END/EXO	PPC (%)	REACCIÓN/SUSTANCIA
N1	200	END	0.5	Agua de adsorción
	530	END	4	Pérdida de agua estructural de la caolinita e illita
	730	END	23	Descomposición de los carbonatos
	830	END		
	900	EXO	-	Formación de fases cristalinas
	1150	END	-	Fusión de la muestra
N2	150	END	1.5	Agua de adsorción
	325	END	0.5	Pérdida de agua de las arcillas (illita, esmedita)
	520	END	2	Desoxidrilación caolinita, illita
	573	END	-	Transformación polimórfica del cuarzo
	670	END	10	Descomposición de los carbonatos
	770	END		
	850	EXO	-	Formación de fases cristalinas
	900	EXO	-	Formación de fases cristalinas
	1150	END	-	Fusión de la muestra
N3	120	END	1.5	Agua adsorción de las arcillas
	300	END	0.5	Pérdida agua estructural de la illita
	520	END	3.5	Desoxidrilación arcillas (illita, caolinita)
	570	END	-	Transformación polimórfica del cuarzo
	900	EXO	-	Inicio formación espinelas
	1200	EXO	3	Liberación de gases. Expansión de la arcilla
N4	75	END	1	Pérdida de agua de adsorción
	325	END	3	Pérdida de agua estructural de la illita
	550	END	5	Pérdida de agua estructural de las arcillas
	573	END	-	Transformación polimórfica del cuarzo
	950	END	-	Formación fases cristalinas
	1200	Inflexión	4	Liberación de gases. Expansión de la muestra

Tabla 4.8 Reacciones detectadas en las curvas de ATD-TG de la muestra N1

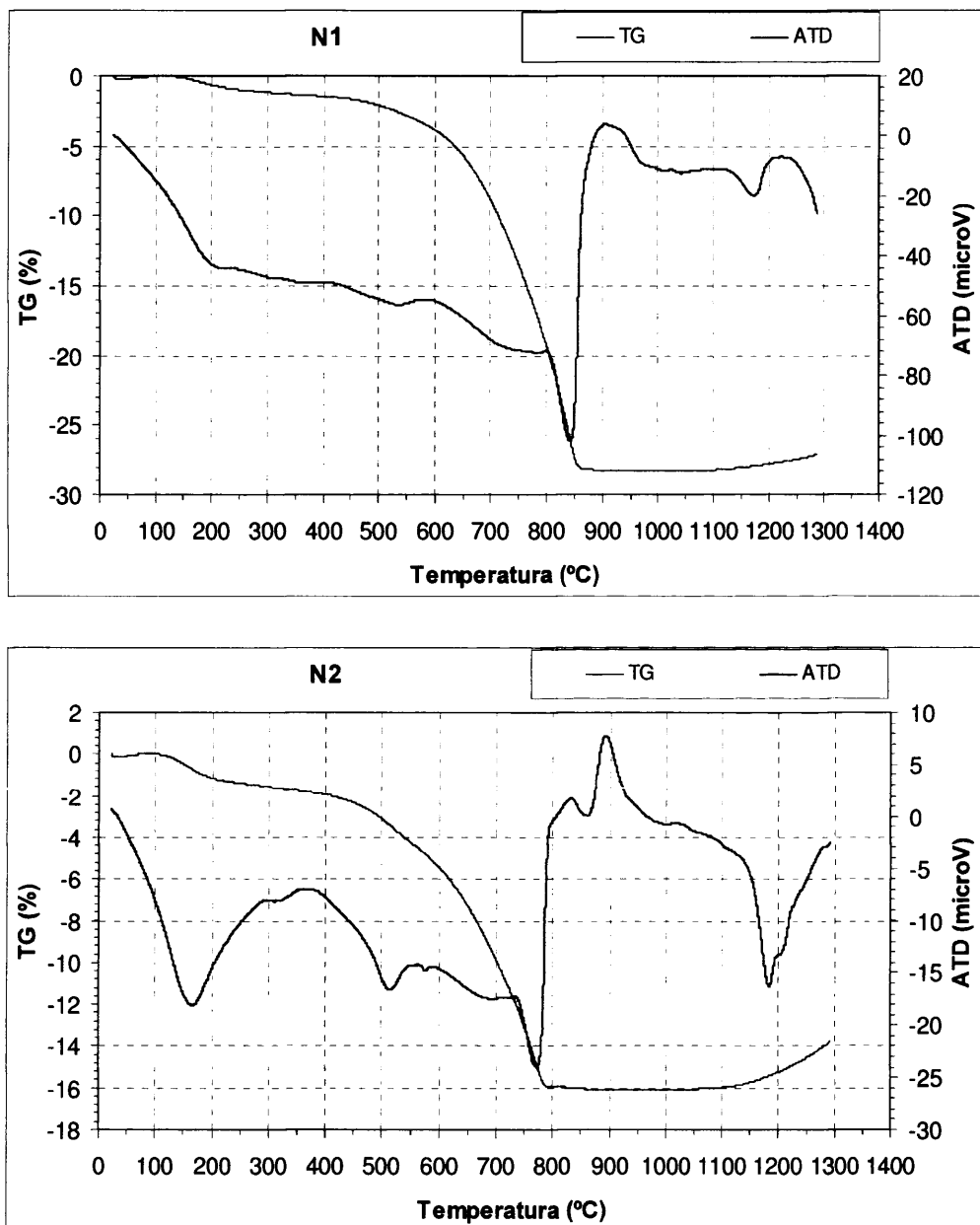


Figura 4.24 Curvas de ATD-TG de las muestras N1 y N2 (Arcillas Blancas).

En la muestra N2 (Tabla 4.8), aparece un pico endotérmico a 150 °C correspondiente a la eliminación del agua de adsorción, el cual va acompañado de una pérdida de masa en el TG. A 325 °C se observa un pico endotérmico debido a la pérdida de agua estructural de las arcillas (illita, esmectita) la cual se manifiesta en el TG como una pérdida gradual hasta los 400 °C. A 520 °C existe otro pico endotérmico correspondiente a la desoxidrilación de la caolinita. Entre 400 y 600 °C se produce una pérdida de masa por la pérdida de agua de caolinita e illita. A 570 °C aparece un pequeño pico endotérmico debido a la transformación polimórfica del cuarzo (paso de cuarzo- α a cuarzo- β). A 670 y 770 °C tenemos dos picos endotérmicos correspondientes a la descomposición de la dolomita. Se acompañan de una pérdida de masa del 10 % la cual nos permite estimar una cantidad del 25 % de dolomita, aproximadamente, lo cual corrobora los datos obtenidos a partir de DRX y FRX. A 850 y 900 °C aparecen dos picos exotérmicos debidos a la formación de fases cristalinas (silicatos y aluminosilicatos cálcico y magnésicos). A 1150 °C hay un pico endotérmico que puede deberse a la fusión de la muestra. A esta temperatura, la pérdida de masa, desde el inicio del ensayo, es de un 16 %, lo cual coincide con la pérdida por calcinación del análisis químico, también realizada a 1150 °C (Tabla 4.7).

En la muestra N3 (Tabla 4.8), entre 50 y 450 °C hay una pérdida paulatina de masa correspondiente a la eliminación del agua de adsorción (endotérmico a 100 °C) y al agua estructural de la illita (endotérmico a 300 °C). A partir de los 450 °C, se da una pérdida de masa que finaliza a los 650 °C, correspondiente a la desoxidrilación de la caolinita (endotérmico a 525 °C) y pérdida de agua de la illita. La transformación polimórfica del cuarzo se manifiesta a 573 °C con un pequeño pico endotérmico. Desde 650 °C hasta 900 °C continúa una pérdida de masa gradual correspondiente a la pérdida de agua de la illita. A esta temperatura, 900 °C, se produce una pequeña inflexión

en la curva de ATD que se ha interpretado como un pico exotérmico correspondiente a la formación de fases cristalinas. A 1200 °C se produce otra inflexión en la curva de ATD, acompañada de una pérdida de masa de un 1 %, aproximadamente, a causa de la liberación de gases de la muestra.

En la muestra N4 (Tabla 4.8), tenemos una pérdida de masa gradual hasta el final del ensayo debida a la presencia de illita como mineral arcilloso predominante, puesto que este mineral elimina el agua estructural de manera paulatina hasta que se inicia la fusión a 900 °C. A 75 °C y 325 °C, aparecen dos picos endotérmicos debidos a la eliminación del agua de adsorción de las arcillas y pérdida de agua estructural de la illita, respectivamente. A 550 °C, aparece una inflexión que se ha asignado al pico endotérmico de la desoxidrilación de la illita y caolinita. A 950 °C, aparece un importante pico endotérmico causado por la formación de fases cristalinas tipo espinela. A 1200 °C, se produce una inflexión en la curva de ATD coincidiendo con el aumento de pendiente de la curva del TG, a 1150 °C, que se interpreta como el inicio de fusión de la muestra y liberación de gases.

En resumen, los resultados obtenidos con los análisis termodiferencial y termogravimétrico, corroboran la mineralogía determinada a partir de los análisis de Difracción de Rayos X. Las curvas correspondientes a las Arcillas Blancas son típicas de arcillas illíticas con carbonatos, mientras que las correspondientes a las Arcillas Rojas son características de muestras arcillosas illítico-caoliniticas.

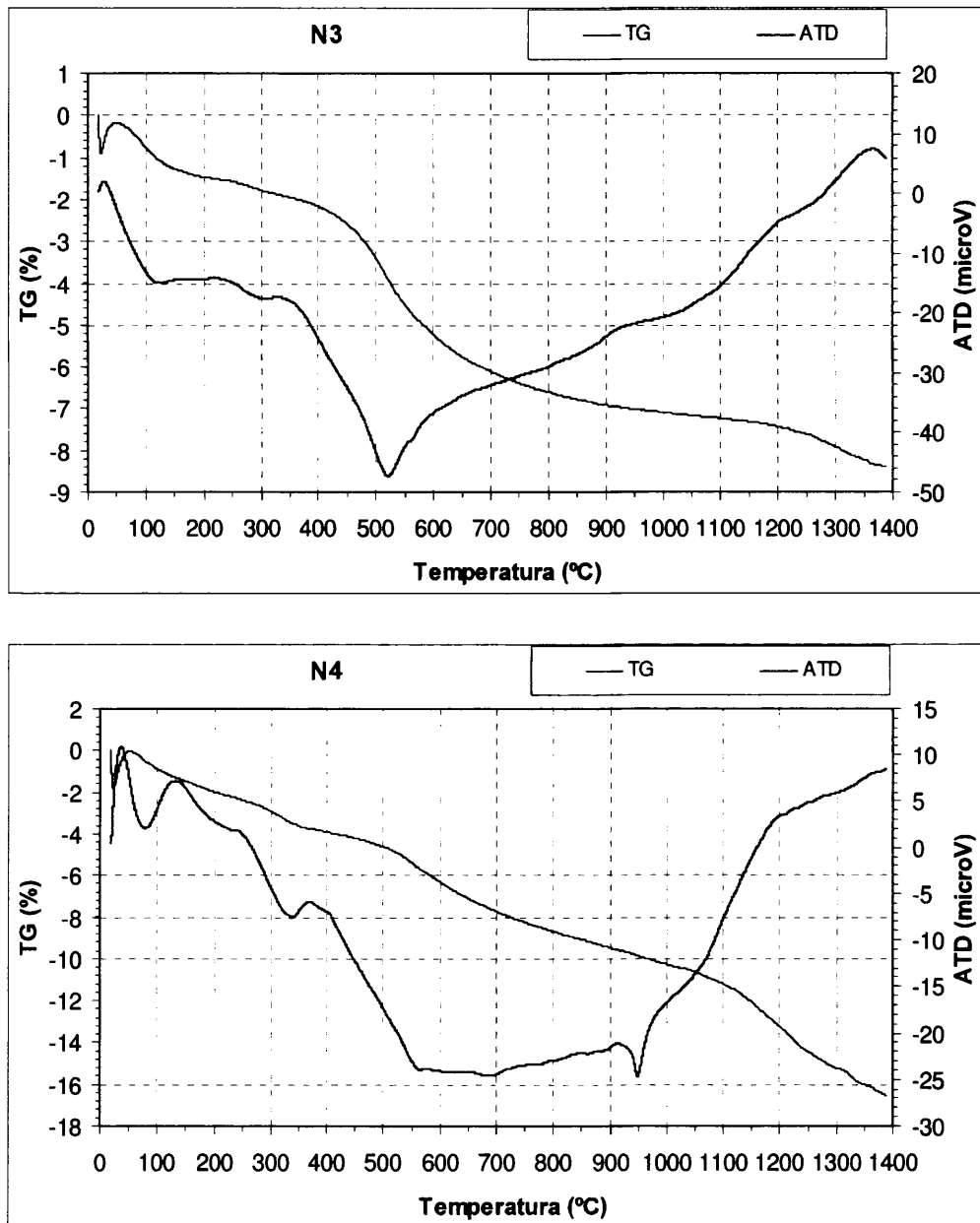


Figura 4.25 Curvas ATD-TG de las muestras N3 y N4 (Arcillas Rojas).

4.1.3. Caracterización tecnológica de las muestras arcillosas de los acopios

A continuación se relacionan los análisis tecnológicos, encaminados a determinar el comportamiento cerámico de las arcillas. Estos ensayos se han realizado a las muestras (N1, N2, N3 y N4), caracterizadas en el Apartado 4.1.2 de este capítulo, las cuales, tal y como ya se ha dicho, han sido tomadas de los acopios de la fábrica de Rústicos-La Mancha, S.A.

4.1.3.1. Análisis granulométrico

La distribución granulométrica se ha obtenido, en todos los casos, tal y como se describe en el Apartado 3.3.1 del capítulo de Metodología. Se ha tamizando, por vía húmeda, por un tamiz de 200 μm , analizando con un equipo Sedigraf la fracción inferior a 200 μm . La fracción de material con un tamaño de partícula superior a 200 μm , junto con el resto de muestra analizada con Sedigraf, para cada una de las muestras, se ha representado, en forma de curva acumulada, en la Figura 4.26 y, en forma de histograma, en la Figura 4.27.

La muestra N1 presenta una fracción mayor de 200 μm de un 1 % en peso. La curva acumulada de esta muestra comienza como una línea horizontal desde las 200 μm hasta las 20 μm donde se produce una inflexión a partir de la cual la pendiente de la curva se acentúa. Esto indica que hay poca cantidad de partículas con tamaños comprendidos desde las 200 μm hasta las 20 μm . A partir de 20 μm , en cambio, sí que hay un reparto homogéneo de las partículas. Se trata de una arcilla excesivamente fina ya que casi el 70 % en peso de la muestra presenta un tamaño arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) y tan sólo hay un 4 % de tamaños superiores a 20 μm .

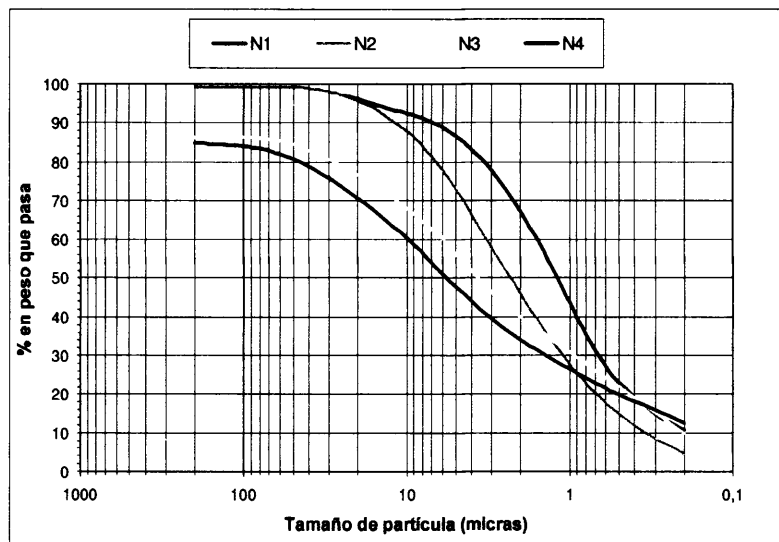


Figura 4.26 Curvas acumuladas de la granulometría de las muestras N1, N2, N3 y N4.

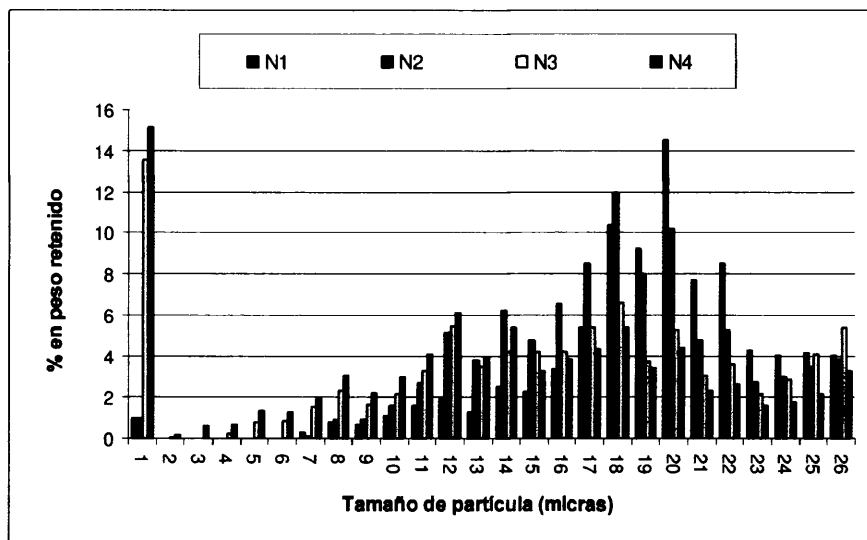


Figura 4.27 Distribución granulométrica, en forma de histograma, de las muestras N1, N2, N3 y N4.

En la muestra N2 la fracción mayor de 200 μm es de un 1 % en peso. Su curva acumulada comienza con una línea horizontal hasta las 30 μm donde se produce una inflexión. Esto significa que apenas hay partículas con tamaños comprendidos entre las 200 y las 30 μm . Casi un 50 % en peso de la muestra tiene un tamaño de partícula inferior a las 2 μm (fracción arcilla) por lo que se trata de una muestra con bastantes finos.

En la muestra N3 la fracción con tamaño superior a 200 μm es de un 13.5 % en peso. Esta muestra presenta una granulometría más gruesa que las muestras anteriores, estando compuesta de fracción arcilla y limosa, con casi un 15 % en peso de arena fina-media. Su curva acumulada es más horizontal que las de las muestras anteriores, lo que indica un reparto más homogéneo de las diferentes fracciones.

La muestra N4 tiene una fracción de tamaño superior a las 200 μm , de un 15 % en peso. Es la muestra con granulometría más gruesa y la que presenta una distribución de las diferentes fracciones más homogénea. Su curva acumulada es similar a la de la muestra N3. El 70 % está constituido por fracción arcilla y limo fino-medio, en proporción similar.

En la Figura 4.27 se representan las granulometrías de las cuatro muestras anteriores expresadas en forma de histograma, con el porcentaje en masa retenido en cada fracción.

Las muestras N1 y N2 presentan una distribución granulométrica similar, con un máximo entre 1 y 2 μm , mientras que las muestras N3 y N4, tienen una representación de tamaños más amplia y proporcionada. Presentando varios máximos, uno a 200 μm , otro a 10 μm y uno no tan importante, entre 1.5 y 3 μm .

En la Tabla 4.9 se resumen las diferentes fracciones, expresadas en porcentaje, de cada una de las muestras. Como se puede observar, las muestras N1 y N2 no presentan apenas fracciones gruesas (arena y limo grueso), predominando la fracción arcillas, mientras que las muestras N3 y N4 sí presentan fracción arena. Conforme descendemos en profundidad en los niveles, la fracción arcilla disminuye.

Fracción	Tamaño (μm)	N1 (%)	N2 (%)	N3 (%)	N4 (%)
Arena fina-media	> 60	1	1	14.5	18
Limo grueso	20 - 60	3	4	8.5	12
Limo fino-medio	2 - 20	29	49	37	36
Arcilla	< 2	67	46	40	34

Tabla 4.9 Porcentaje de las fracciones granulométricas de las muestras N1, N2, N3 y N4.

4.1.3.2. Ensayo de plasticidad

Este ensayo nos da una idea de las diferencias de plasticidad existentes entre los diferentes tipos de arcillas. La plasticidad viene condicionada por la mineralogía y por el tamaño de partícula.

En la Tabla 4.10 se relacionan los resultados del ensayo de plasticidad realizado por el método de Casagrande siguiendo las normas UNE, tal y como se describe en el Apartado 3.3.2 del capítulo 3 de Metodología.

MUESTRA	L. LIQUIDO	L. PLASTICO	I. PLASTIC.
N1	74	26,47	47,53
N2	62,6	30	32,6
N3	38	17,85	20,15
N4	29,8	14,7	15,1

Tabla 4.10 Límites de Atterberg, índice de plasticidad y límite de contracción de las muestras N1, N2, N3 y N4.

Estos datos se han proyectado en el Diagrama de Casagrande (Figura 4.28). La línea vertical de este Diagrama distingue entre arcillas de elevada plasticidad ($L.L > 50 \%$) y arcillas de plasticidad media a moderada ($L.L < 50 \%$). Además, las arcillas que quedan proyectadas sobre el recuadro grande ($I.P. > 30 \%$) pueden resultar problemáticas por su elevada contracción dado el elevado índice de plasticidad, mientras que las que quedan proyectadas por debajo de dicho recuadro ($I.P. < 10 \%$), presentan dificultades en su moldeo por falta de plasticidad.

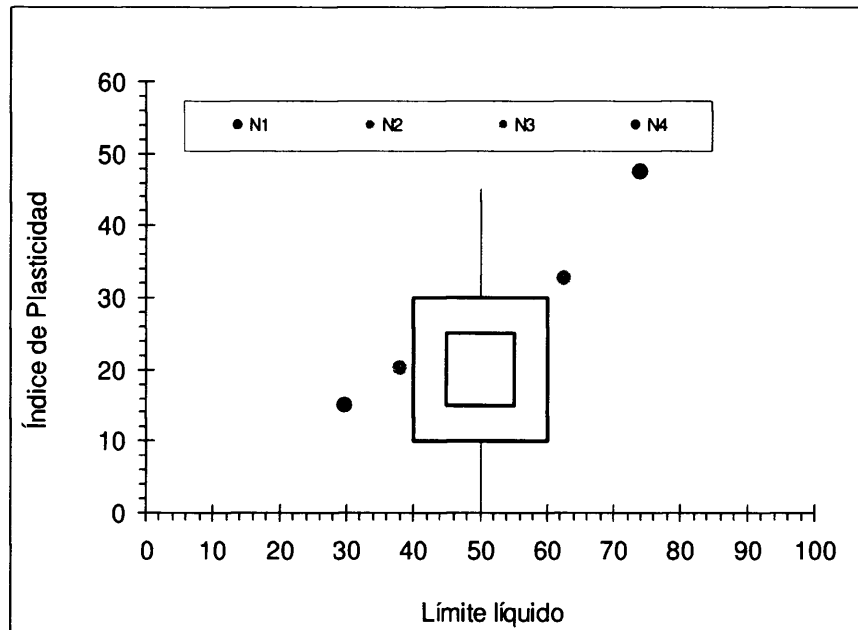


Figura 4.28 Diagrama de Casagrande. Proyección de los límites de Atterberg de las muestras N1, N2, N3 y N4.

Los valores de los límites de Atterberg para N1 son: 74 para el límite líquido y 26.47 para el límite plástico. Según el Diagrama de Casagrande, esta muestra presenta una plasticidad elevada (L.L. > 50 %) y presentan problemas de contracción en secado y cocción puesto que su índice de plasticidad es muy elevado. Además, queda proyectada fuera de los cuadros propuestos por Casagrande (Casagrande, 1932) para extrusionado, por presentar un exceso de plasticidad.

En la muestra N2, los límites de Atterberg son del mismo orden que los de la muestra N1, siendo el valor del límite líquido 62.6 y el del límite plástico 30. Según el Diagrama de Casagrande (Figura 4.28), presenta una plasticidad elevada y podría presentar problemas de contracción, si bien su índice de plasticidad queda próximo a 30, por lo que no sería tan problemática

como la muestra N1. Al igual que la muestra anterior, queda proyectada fuera de los dos recuadros para extrusionado, por exceso de plasticidad.

En cuanto a la muestra N3, presenta unos valores muy inferiores a los de las Arcillas Blancas (N1 y N2), con unos valores de 38 de límite líquido y de 20,15 de índice de plasticidad. Se trata de una arcilla con plasticidad media a moderada ($L.L. < 50 \%$) y que puede ser moldeada ($I.P. > 10$) sin problemas de contracción. Queda representada fuera de los recuadros de Casagrande por falta de plasticidad.

La muestra N4 es similar a la muestra N3 si bien presenta unos valores inferiores de límite líquido (29.8 %) y de índice de plasticidad (15,1 %). Se trata de una arcilla con plasticidad media a moderada. Se proyecta, en el Diagrama de Casagrande, fuera de los cuadros de idoneidad para el extrusionado, por ser poco plástica.

En este gráfico, se aprecia la diferencia existente entre los dos tipos de materiales, Arcillas Blancas (N1 y N2) y Arcillas Rojas (N3 y N4), en cuanto a su comportamiento cerámico. Mientras que N1 y N2 son demasiado plásticas, N3 y N4 son poco plásticas.

4.1.3.3. *Análisis dilatométrico*

El ensayo dilatométrico se ha realizado sobre muestras de arcilla cruda prensada, en atmósfera inerte de Argón, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 20 hasta 1100° C, registrándose también la curva de enfriamiento. En la Figura 4.29 se muestran los dilatogramas resultantes de una muestra representativa de las Arcillas Blancas y otra de las Arcillas Rojas.

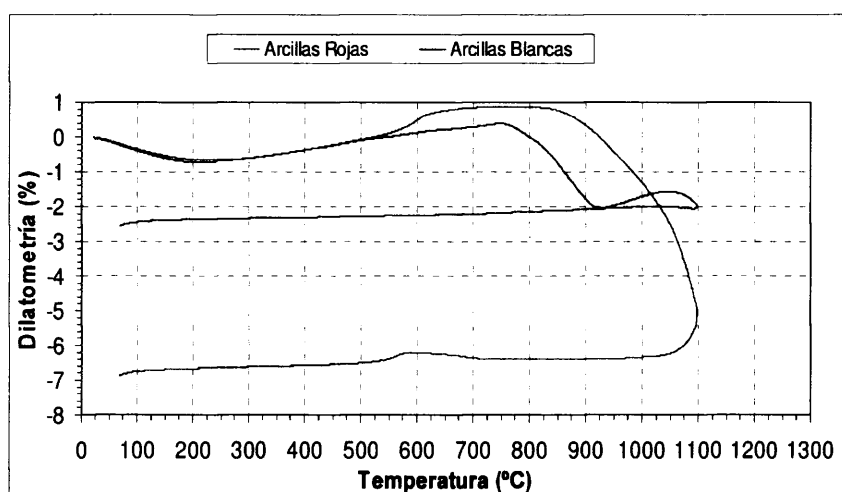


Figura 4.29 Curvas dilatométricas de los dos tipos de arcilla: Arcilla Blanca y Arcilla Roja

En la muestra de Arcillas Blancas, se observa una contracción inicial que alcanza su máximo en los 200 °C y que se debe a la eliminación del agua residual del proceso de moldeo; a partir de esa temperatura la muestra dilata suavemente y de forma paulatina hasta los 750-800 °C en que comienza a contraer, alcanzando un 2 % de contracción a 900 °C. Esto se debe a la presencia de carbonatos, que al descomponerse reducen el volumen de la pieza. A partir de 930 °C tiene lugar una dilatación hasta los 1100 °C, debida a la formación de nuevas fases minerales, y posterior contracción de la probeta

por aparición de fases fundidas. A continuación se ve la línea de enfriamiento ya que el ciclo de calentamiento finaliza a 1100 °C. Esta curva es típica de materiales illíticos con carbonatos.

La muestra de Arcilla Roja presenta una curva típica de arcillas illíticas sin carbonatos. En el inicio de la curva hay una ligera contracción, hasta los 200 °C, igual que en el caso anterior, que se debe a la eliminación del agua residual del proceso de moldeo. A partir de 550 °C la pieza dilata un 0.5 %, hasta los 650 °C, a consecuencia de la transformación estructural del cuarzo. Esta transformación es reversible y se manifiesta en la curva de enfriamiento como una contracción, de un 0.5 %, que se inicia a 600 °C y finaliza a 520 °C. Se manifiesta más claramente en esta muestra puesto que tiene mayor cantidad de cuarzo que la muestra de Arcillas Blancas. Entre 650 y 875 °C existe la típica meseta de los materiales illíticos, a partir de la cual, a 875 °C, comienza una contracción brusca de la muestra hasta llegar a un 6 % a 1100 °C.

Si comparamos ambas curvas, se observa que la curva de Arcillas Rojas contrae menos entre 800 y 1000 °C y, sin embargo, a partir de 1025 °C contrae más.

4.1.3.4. Microscopía Óptica de Calefacción

Con este ensayo observamos las variaciones morfológicas y dimensionales que sufren las muestras al ser calentadas, con lo que podemos determinar la temperatura a la que se produce la contracción y la fusión del material (ver capítulo 3 de Metodología).

Los resultados se han expresado en la Tabla 4.11 para facilitar la comparación entre unas muestras y otras. En cada fila se puede seguir la evolución de una muestra arcillosa, desde el inicio del ensayo, a 25 °C, hasta el final del mismo, a 1450 °C o antes si funde la muestra. Se han destacado como "Puntos Fundamentales": sinterización (2 % de contracción), máxima contracción (en este punto se indica la temperatura y el % de contracción), ablandamiento, media esfera y fusión. En cada uno de estos "Puntos Fundamentales" se señala la temperatura, o intervalo de temperatura, en que tienen lugar y se acompaña de su fotografía correspondiente, en la que se aprecia la forma de la probeta a esa temperatura y en esas condiciones. Hay que destacar que la contracción se expresa como la variación de la altura de la probeta, expresado en porcentaje. En el caso de que las arcillas no lleguen a fundir, se muestra su aspecto al final del ensayo.

En la Figura 4.30 se han representado las "curvas de sinterización" de cada una de las muestras. Una "curva de sinterización" relaciona la temperatura (eje de abscisas) con la variación de la altura de la probeta (contracción o dilatación), expresada en porcentaje en el eje de ordenadas. Estas curvas se pueden comparar con las de dilatometría puesto que en ellas se detectan variaciones dimensionales, pudiendo determinar la temperatura a la que la muestra sufre contracción, dilatación, expansión o fusión.





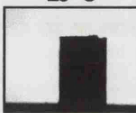
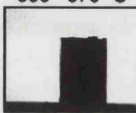
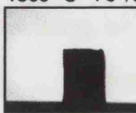


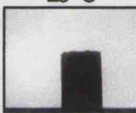




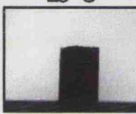
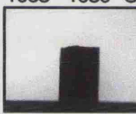
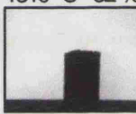
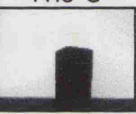

Muestra	Probeta inicial	Tª Sinterización (98 % altura)	Máxima contracción Tª - % altura	Tª de Abland.	Tª de media esfera	Tª de fusión
N1	 25 °C	 900 - 970 °C	 1300 °C - 76 %	-	-	 1320 °C
N2	 25 °C	 905 - 965 °C	 1235 °C - 79 %	-	 1250 °C	 1265 °C
N3	 25 °C	 1065 - 1080 °C	 1310 °C - 82 %	 1415 °C	-	 1450 °C
N4	 25 °C	 1265 °C	 1330 °C - 87 %	 1400	-	 1450 °C

Tabla 4.11 Temperaturas en las que se obtienen los Puntos Fundamentales de las Arcillas Blancas (N1 y N2) y las Arcillas Rojas (N3 y N4). Los porcentajes hacen referencia al % de altura de la probeta respecto a la altura inicial.

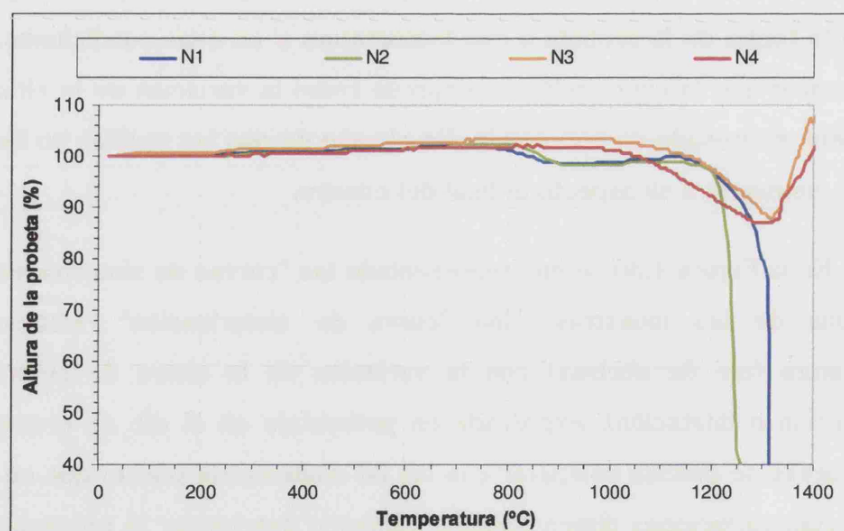


Figura 4.30 Curvas de sinterización de las muestras arcillosas N1, N2, N3 y N4.

Las muestras N1 y N2, correspondientes a las Arcillas Blancas, muestran "curvas de sinterización" similares (Figura 4.30), iniciando su contracción a 800 °C. A 900 °C esta contracción es de un 2 % y a partir de 950 °C comienzan a dilatar hasta, aproximadamente, los 1100 °C en que contraen bruscamente. La muestra N1 alcanza su máxima contracción (24 %) a 1300 °C y funde a 1320 °C, mientras que la muestra N2 contrae un 21 %, a 1235 °C y funde a 1265 °C (ver Tabla 4.13). Estas dos curvas concuerdan con la curva dilatométrica de las Arcillas Blancas de la Figura 4.29.

Las muestras N3 y N4, correspondientes a las Arcillas Rojas, tienen un comportamiento diferente al de las Arcillas Blancas. Estas arcillas comienzan a dilatar lentamente hasta 650 °C donde se estabilizan hasta los 1000 °C, dando lugar a la meseta típica de los materiales illíticos. Comienzan a contraer a partir de 1000 °C, presentando un 2 % de contracción a 1065 °C, la muestra N3, y a 1265 °C, la muestra N4 (ver Tabla 4.11), a más temperatura que las muestras N1 y N2. La máxima contracción para N3 es de un 82 % a 1310 °C, y para N4, es de un 87 % a 1330 °C. Ambas muestras comienzan un proceso de expansión a partir de 1400 °C, no llegando a fundir ninguna de las dos.

Este ensayo coincide con el de dilatometría y pone de manifiesto la diferencia en el comportamiento térmico de los dos tipos de materiales: Arcillas Blancas y Arcillas Rojas. La diferencia fundamental es que las primeras comienzan a contraer antes y funden, mientras que las segundas no llegan a fundir a 1450 °C y, sin embargo, comienzan a expandir.

4.1.3.5. Estudio de las fases minerales de alta temperatura

Para el estudio de las transformaciones mineralógicas que ocurren durante el proceso de cocción, se han elaborado probetas cilíndricas, tal y como se describe en el Apartado 3.4.1 de esta memoria, con cada una de las muestras arcillosas (N1, N2, N3 y N4) y se han cocido a 950, 1050 y 1150 °C, siguiendo una velocidad de calentamiento de 100 °C/h hasta llegar a la temperatura deseada, a la cual han permanecido durante 5 horas.

En Figura 4.31 y Figura 4.32, se presentan los difractogramas correspondientes a las probetas cerámicas, elaboradas con cada una de las muestras arcillosas (N1, N2, N3 y N4), cocidas a 950 °C, 1050 °C y 1150 °C.

A continuación, se relacionan las fases minerales detectadas señalando en cada una de ellas, entre paréntesis, únicamente su reflexión principal.

En la muestra N1 (Figura 4.31.a), cocida a 950 °C, se puede ver que han desaparecido las reflexiones correspondientes a los minerales arcillosos y a los carbonatos, tan sólo permanece el cuarzo (3.35 Å). Como minerales de neoformación, aparecen periclasa (2.11 Å) como consecuencia de la descomposición de la dolomita, akermanita (2.85 Å), monticelita (2.66 Å) y diópsido (2.99 Å). A 1050 °C, continúa habiendo monticelita (2.66 Å), periclasa (2.11 Å) con una intensidad menor, akermanita (2.85 Å) y diópsido (2.99 Å); se observa que la intensidad del pico principal del cuarzo (3.34 Å) ha disminuido de intensidad. Tanto a 950 °C como a 1050 °C, la línea de fondo es bastante elevada lo que indica que existe una fase amorfa importante.

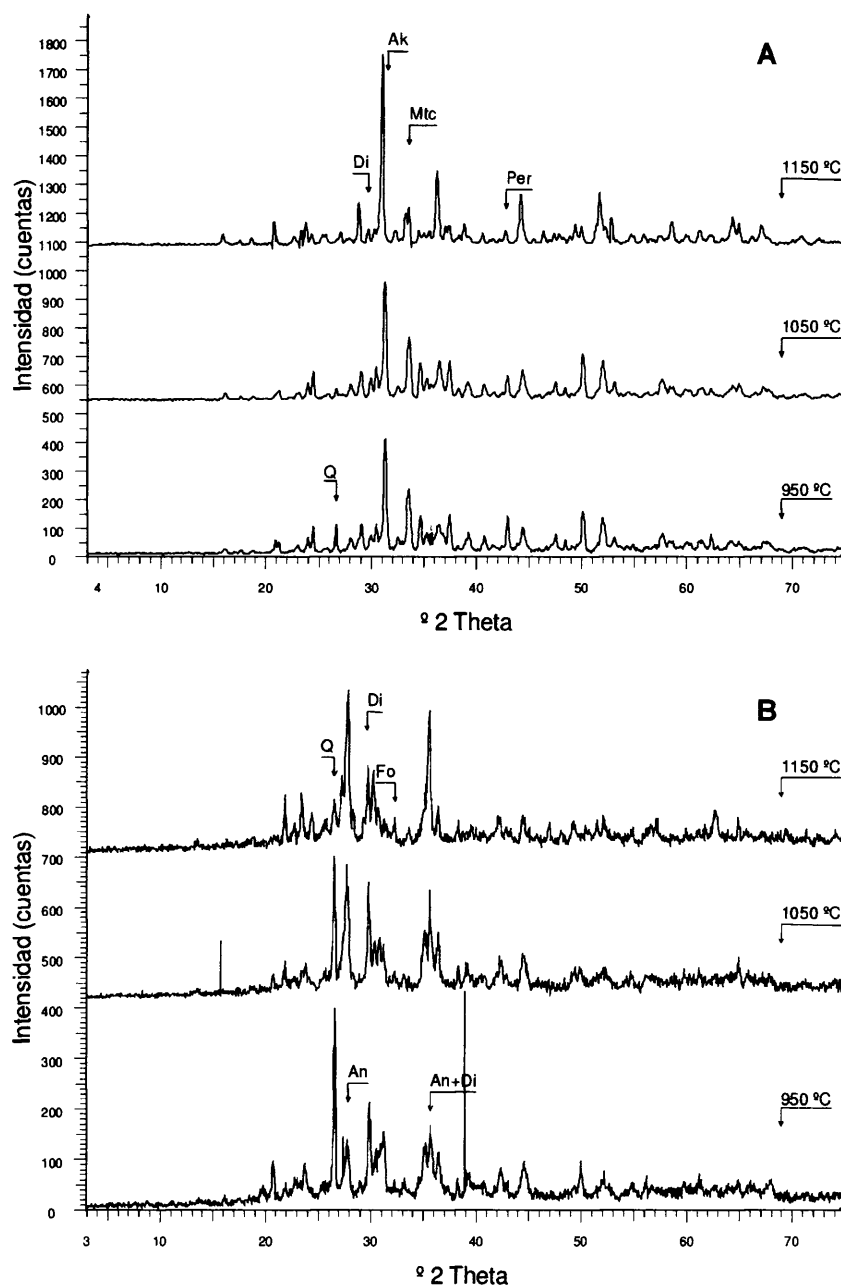


Figura 4.31 Difractogramas de las piezas cerámicas elaboradas con las arcillas, cocidas a 950 °C, 1050 °C y 1150 °C. A) arcilla N1; B) arcilla N2. Q: cuarzo, Di: dióxido; An: anortita; Fo: forsterita; Ak: akermanita; Mtc: monticelita; Per: periclase

A 1150 °C, apenas queda periclasa, la línea de fondo ha disminuido y la intensidad de los picos es mayor, encontramos akermanita (2.85 Å) cuya intensidad aumenta, forsterita (2.77 Å) y las reflexiones correspondientes a la monticelita disminuyen de intensidad mientras que desaparecen las reflexiones del cuarzo (3.35, 4.26 y 1.81 Å).

En la muestra N2 (Figura 4.31.b), los difractogramas obtenidos presentan reflexiones con poca intensidad. A 950 °C, han desaparecido las reflexiones correspondientes a los carbonatos y filosilicatos. Aparecen las reflexiones del cuarzo. Como minerales de neoformación tenemos diópsido (2.99 Å) y anortita (3.20 Å). A 1050 °C, aumentan de intensidad las reflexiones de diópsido y anortita, respecto a las intensidades que presentaban a 950 °C. A 1150 °C las reflexiones de diópsido y cuarzo disminuyen de intensidad y aparece una reflexión nueva, a 3.25 Å, que se ha asignado a la aparición de ortosa. También aparece hematites a 2.69 Å.

En la muestra N3 (Figura 4.31.a) no aparecen silicatos cálcico-magnésicos a ninguna temperatura, tal y como ocurre en las anteriores muestras. A 950 °C, han desaparecido todos los filosilicatos, a excepción de la illita quizás, y se mantienen las reflexiones del cuarzo y la plagioclasa, respectivamente. Como minerales de neoformación hay hematites (2.69 Å) y mullita incipiente, con una reflexión a 3.40 Å. Se trata de una muestra con elevada cristalinidad, picos estrechos y bien definidos. La línea de fondo que presenta es característica de muestras donde comienza a formarse fase vítrea, si bien no es muy acusada a esta temperatura. A 1050 °C, la intensidad disminuye un poco y aumenta la línea de fondo indicando que la fase vítrea aumenta.

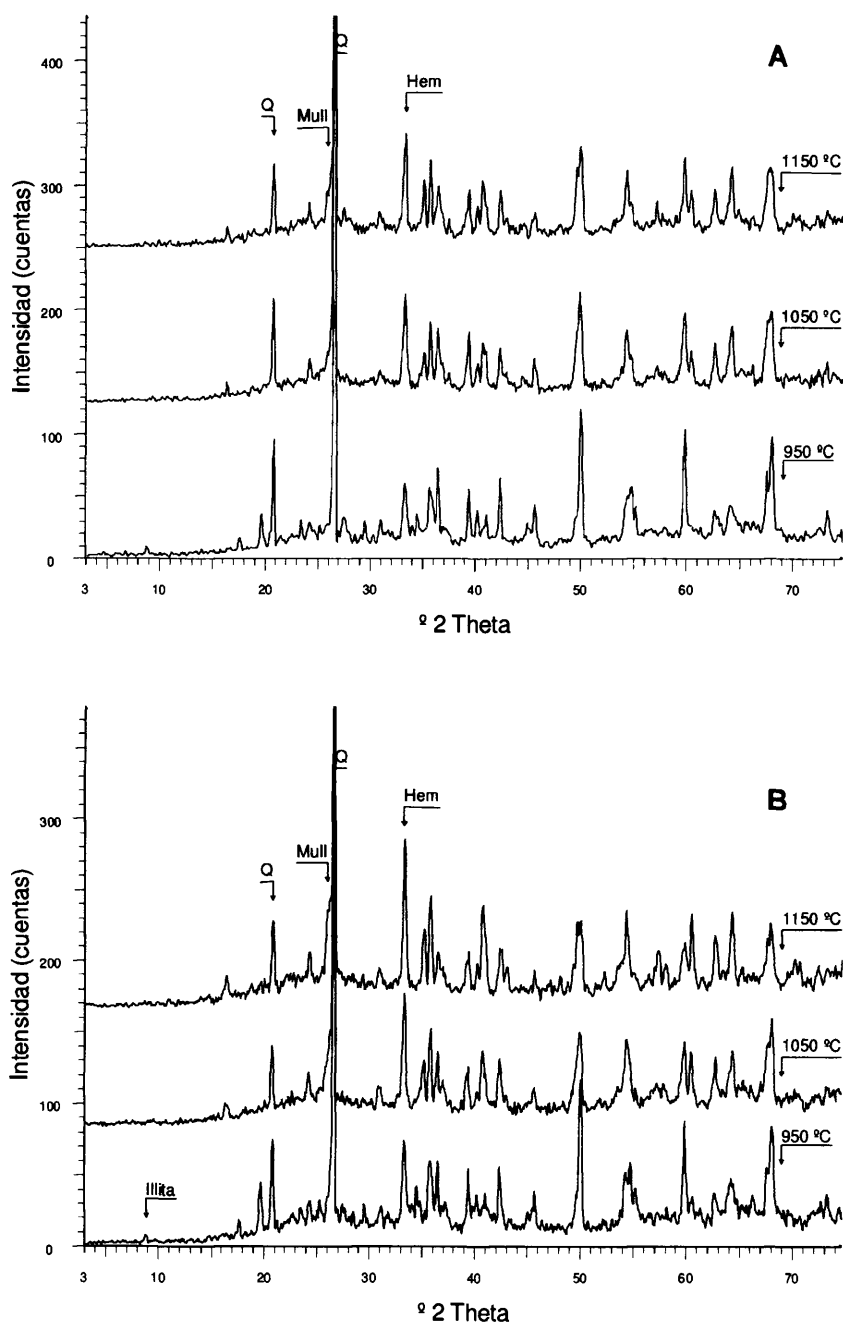


Figura 4.32 Diagramas de Rayos X de las piezas cerámicas elaboradas con las arcillas, cocidas a 950 °C, 1050 °C y 1150 °C. A) arcilla N3; B) arcilla N4. Q: cuarzo; Mull: mullita; Hem: hematites.



La mineralogía es la misma que a 950 °C si bien mullita (3.40 y 5.4 Å) y hematites (2.69 Å) aumentan en intensidad, lo cual se interpreta como que continúa su cristalización. A 1150 °C, la línea de fondo es más acusada y se diferencian muy bien todas las reflexiones de mullita y hematites.

La muestra N4 (Figura 4.32) presenta una evolución muy similar a la de la muestra N3, debido a la semejanza mineralógica existente entre ambas. A 950 °C, presenta una línea de fondo poco elevada, lo que indica que aún no se ha formado mucha fase amorfa. A esta temperatura se ha destruido la estructura de los minerales de la arcilla, si bien aparece una pequeña reflexión a 4.50 Å, común a la mayoría de los filosilicatos, por lo que aún podrían quedar parte de las micas sin descomponerse. Los minerales que encontramos son cuarzo (3.34 Å) y hematites (2.69 Å). A 1050 °C, la intensidad máxima disminuye un poco y se eleva más la línea de fondo a causa del aumento de fase amorfa. Los minerales que aparecen son cuarzo residual (3.34 Å) y, como minerales de neoformación, mullita (3.40 Å) y hematites (2.69 Å). A 1150 °C, la fase amorfa es similar a la de la temperatura anterior y los minerales presentes son los mismos, si bien las reflexiones de mullita y hematites presentan intensidades mayores a esta temperatura.

4.1.4. Resumen de las muestras de los acopios

En la siguiente tabla se resumen las principales características mineralógicas, químicas y tecnológicas de las muestras tomadas de los acopios de la fábrica de Rústicos La Mancha, S.A., sigladas como N1, N2, N3 y N4, representativas de los niveles arcillosos que se distinguen en el frente de la cantera del Salobral, denominados con la misma sigla.

Material arcilloso	Nivel	Color	Mineralogía (%)	Composición química (%)	Granulometría (%)	Plasticidad (%)
Arcillas Blancas	N1	Blanco Beige	Dolomita: 60 Calcita: 10 Quarzo: 5 Illita: 14 Caolinita: <3 Esmectita: <3 Palygorskita: <3	SiO ₂ = 23.81 Al ₂ O ₃ = 9.81 CaO = 17.86 K ₂ O = 1.66 MgO = 12.01 Fe ₂ O ₃ = 3.4 Ppc = 29.96	Arena: 1 Limo grueso: 3 Limo fino-medio: 29 Arcilla: 67	LL: 74 LP: 26.7 I.P.: 47.3
	N2	Verde claro	Dolomita: 35 Quarzo: 15 Feldespato: 5 Illita: 30 Caolinita: 10 Esmectita: 5 Palygorskita: <3	SiO ₂ = 40.53 Al ₂ O ₃ = 17.89 CaO = 6.66 K ₂ O = 3.23 MgO = 5.51 Fe ₂ O ₃ = 6.87 Ppc = 17.23	Arena: 1 Limo grueso: 4 Limo fino-medio: 49 Arcilla: 46	LL: 62.6 LP: 30 I.P.: 32.6
Arcillas Rojas	N3	Naranja	Quarzo: 40 Feldespato: 5 Illita: 44 Caolinita: 10 Esmectita: <3 Hematites: <3	SiO ₂ = 50.98 Al ₂ O ₃ = 22.42 CaO = 1.53 K ₂ O = 3.05 MgO = 1.54 Fe ₂ O ₃ = 8.62 Ppc = 9.52	Arena: 14.5 Limo grueso: 8.5 Limo fino-medio: 37 Arcilla: 40	LL: 38 LP: 17.85 I.P.: 20.15
	N4	Rojo	Quarzo: 35 Feldespato: 5 Illita: 45 Caolinita: 15 Hematites: <5 Clorita (ocasional)	SiO ₂ = 50.63 Al ₂ O ₃ = 24.88 CaO = 0.57 K ₂ O = 3.14 MgO = 0.73 Fe ₂ O ₃ = 9.84 Ppc = 7.41	Arena: 18 Limo grueso: 12 Limo fino-medio: 35 Arcilla: 35	LL: 29.8 LP: 14.7 I.P.: 15.1

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ESCORIA GICC

La muestra de escoria con la que se ha realizado toda la investigación ha sido cedida por la empresa *Elcogas, S.A.* Esta escoria procede del acopio situado en el patio de la central térmica donde se almacena la escoria a medida que va saliendo del gasificador.

En la Figura 4.33 se muestran una fotografía de la escoria GICC objeto de este estudio tal y como se ha tomado de la Central Térmica de Elcogas.



Figura 4.33 A la izquierda, aspecto de visu de la escoria GICC tal y como se obtiene en la Central de Elcogas, S.A.

Como ya se ha descrito en otros apartados, la escoria es granular, de color negro y con brillo vítreo. Los granos de escoria tienen la superficie lisa, fractura concoidea, aristas pronunciadas y poros circulares debidos a la salida de gases que se produce durante su formación (ver Figura 2.7). Estos poros son de diferentes tamaños y con una distribución heterogénea. Todas estas características son típicas de materiales vítreos. La densidad, medida con un picnómetro de Helio, es de 2.56 g/cm^3 . Se trata de un material no plástico por lo que no se le ha realizado el ensayo de plasticidad. Los granos son de forma irregular y tienen un tamaño inferior a 10 mm.

Para obtener un “todo-uno” homogéneo de la escoria GICC, de granulometría fina para elaborar posteriormente las probetas cerámicas, se ha triturado con una machacadora de mandíbulas y, posteriormente, se ha molido con un molino de ágata hasta conseguir una granulometría inferior a $300 \mu\text{m}$ (ver curva granulométrica en Figura 4.35).

4.2.1. Análisis de Difracción de Rayos X

El difractograma de la Figura 4.34 pone de manifiesto la naturaleza vítrea de la escoria GICC.

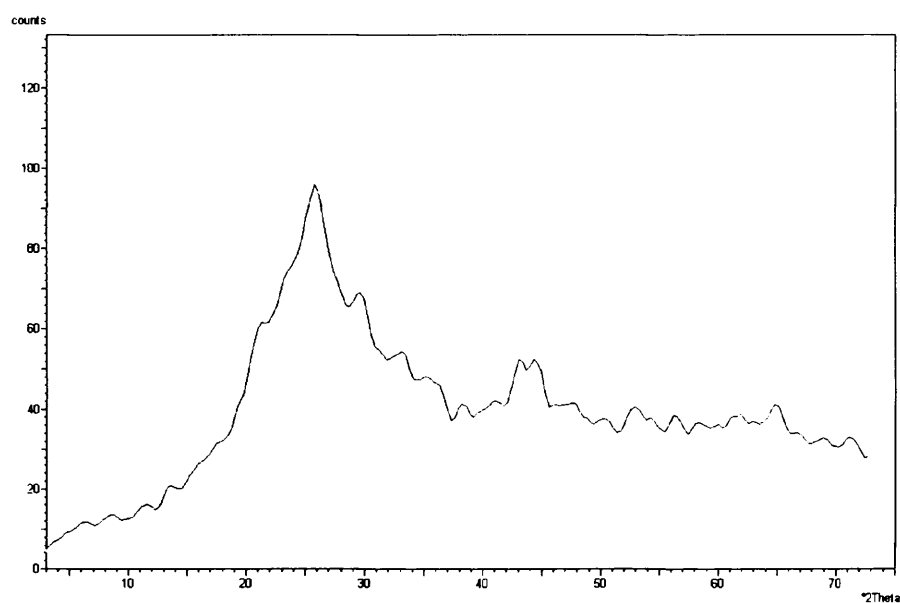


Figura 4.34 Difractograma de polvo de escoria GICC

La línea de fondo es muy alta y no se aprecian reflexiones definidas, características éstas de los materiales amorfos. El incremento en cuentas de la línea de fondo en el intervalo comprendido entre 20° y $30^\circ 2\theta$ puede deberse al alto contenido en sílice de la muestra.

4.2.2. Análisis químico

El análisis químico de los elementos mayoritarios se ha realizado por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y queda reflejado en la Tabla 4.12.

Óxidos	% en peso
SiO ₂	52,37
Al ₂ O ₃	19,68
Fe ₂ O ₃	6,61
MnO	0,07
MgO	1,48
CaO	12,33
Na ₂ O	0,29
K ₂ O	2,09
TiO ₂	0,64
P ₂ O ₅	0,06
SO ₃	2,03
V ₂ O ₅	0,47
Cr ₂ O ₃	0,04
NO	0,05
CuO	0,01
PbO	0,02
SiO	0,02
Y ₂ O ₃	0,01
ZrO ₂	0,02
BaO	0,07
Cl	0,02
Ppc	1,64
SUMA TOTAL	100

Tabla 4.12 Análisis químico de la escoria GICC, realizado por FRX (Ppc: pérdida por calcinación)

Hay un predominio de sílice (52,37 % en peso), seguido de la alúmina, que representa un 19,68 % y el óxido de calcio con un 12,33 %. Los elementos que se presentan en un porcentaje superior al 1 % son Fe, K, Mg y S, procedentes de los minerales del carbón. Hay poca cantidad de Na y Ti. La pérdida por calcinación (ppc) en las escorias se debe a la cantidad de inquemados que quedan del carbón, en este caso es muy baja lo que indica poca cantidad de inquemados.

Si comparamos este análisis químico con los valores medios de composición que puede tener la escoria (Tabla 2.3 del Capítulo 2) vemos que está dentro del rango composicional de la escoria y de su desviación standard.

4.2.3. Análisis granulométrico

Para conocer la fracción de tamaños que va a aportar la escoria a la mezcla arcillosa, se ha realizado un análisis granulométrico de la escoria una vez molida con un tamaño de grano inferior a $300\text{ }\mu\text{m}$.

El ensayo se ha realizado en seco con batería de tamices y se han utilizado 100 g representativos de la muestra total. En la Figura 4.35 se puede ver la gráfica con la distribución granulométrica obtenida, representada en forma de curva acumulada.

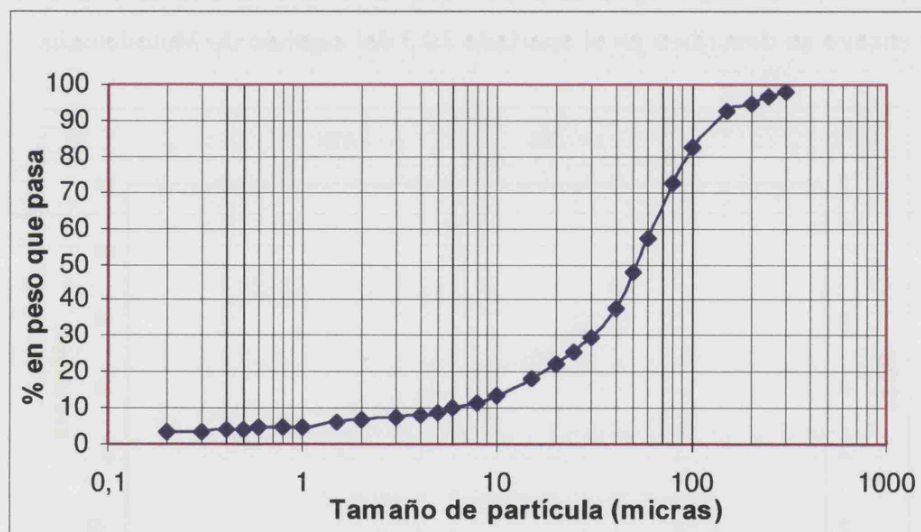


Figura 4.35 Distribución granulométrica de la escoria GICC después de molerse.

La granulometría que presenta es de arena ($300\text{--}60\text{ }\mu\text{m}$) en un 40 %, de limo grueso ($60\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$) en un 40 %, de limo medio-fino ($20\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$) en un 12 % y de arcilla (inferior a $2\text{ }\mu\text{m}$) en un 8 % en peso.

4.2.4. Comportamiento térmico

En este apartado se muestran los resultados de una serie de ensayos encaminados a conocer el comportamiento térmico de la escoria, puesto que va a sufrir un proceso de calentamiento y es necesario determinar si sufre cambios y a qué temperatura ocurren.

4.2.4.1. *Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico*

La Figura 4.36 muestra el diagrama de los Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) de la escoria. Las condiciones de este ensayo se describen en el apartado 3.2.3 del capítulo de Metodología.

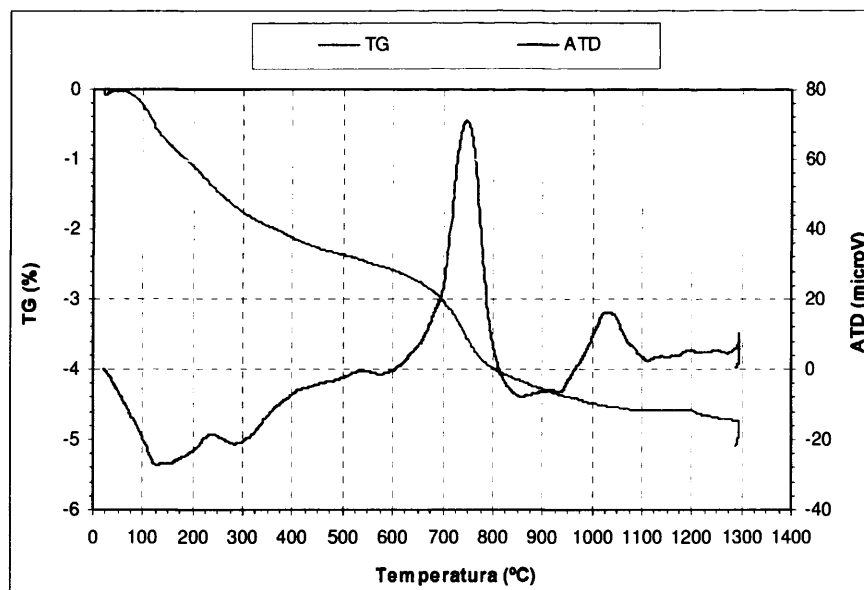


Figura 4.36 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-TG) de la escoria GICC.

En la curva del TG se observa una continuada pérdida de masa, desde el inicio del ensayo, que se ha atribuido a la oxidación de partículas de combustible inquemado que puede llevar la escoria.

La curva de ATD presenta dos picos exotérmicos a 250 y 550 °C debidos a la oxidación de partículas inquemadas. A 750 °C, hay un pico exotérmico muy pronunciado que probablemente se deba a diversas oxidaciones: de partículas de inquemados y la del hierro que se transforme en hematites, iniciándose así la desvitrificación de la escoria. A 1050 °C, se aprecia otro exotérmico originado por la desvitrificación de otras fases minerales.

4.2.4.2. Estudio de Microscopía Óptica de Calefacción

Esta técnica resulta muy útil para el estudio de materiales vítreos ya que no tienen un punto de fusión determinado y así se puede conocer el intervalo de temperatura en el que funden. La escoria es un material vítreo por lo que el estudio de su comportamiento térmico con esta técnica resulta idóneo.

Los resultados se han expresado en forma de tabla (Tabla 4.13). Los "Puntos Fundamentales" destacados son: sinterización (2 % de contracción), máxima contracción (en este punto se indica la temperatura y el % de contracción), ablandamiento, media esfera y fusión. En cada uno de estos "Puntos Fundamentales" se señala la temperatura, o intervalo de temperatura, en que tienen lugar y se acompaña de su fotografía correspondiente, en la que se aprecia la forma de la probeta a esa temperatura y en esas condiciones. A partir de estos datos se ha elaborado la "curva de sinterización" (Figura 4.37). Si bien el ensayo comienza a 25 °C, en la gráfica se ha representado a partir

de 500 °C por ser a partir de esa temperatura cuando se manifiestan los cambios más importantes en las probetas.

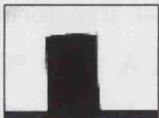
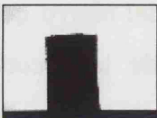



2 % de contracción	Máxima contracción T ^a % altura probeta	Máxima expansión T ^a - % altura	T ^a de media esfera	T ^a de fusión
				
1250 °C	1250 °C - 98 % inicio expansión	1315 °C - 130 %	1340 °C	1395 °C

Tabla 4.13 Temperatura de los diferentes Puntos Fundamentales de la escoria GICC

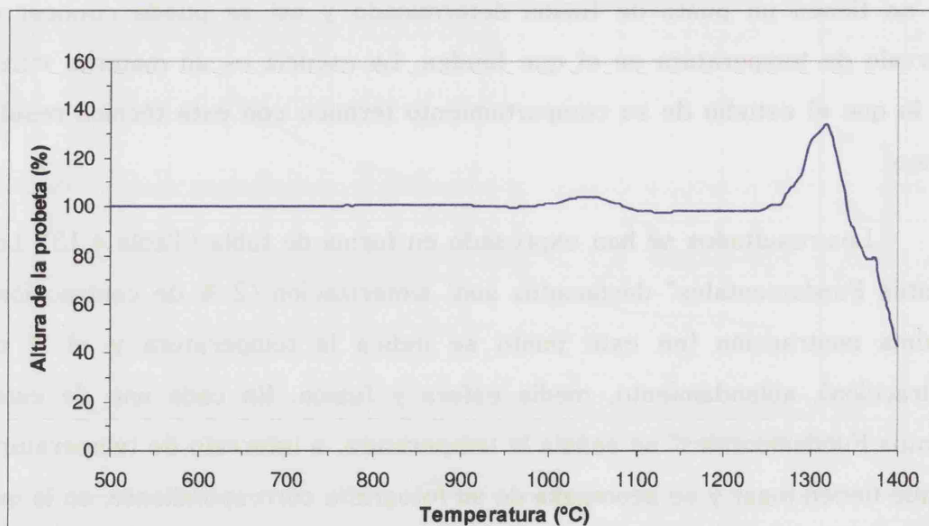


Figura 4.37 Gráfica de sinterización de la escoria GICC, obtenida con el Microscopio óptico de calefacción.

A 1000 °C la escoria sufre una pequeña expansión y a continuación contrae, recuperando la dimensión anterior. A partir de 1200 °C la escoria sufre un aumento considerable en su volumen debido a la expansión, que hace que obtengamos una imagen deformada y expandida de la probeta en lugar de las formas típicas de esfera y media esfera. Esta expansión se debe a los gases disueltos en la matriz vítrea que quedan retenidos debido a la alta viscosidad del fundido (Aineto et al., 2006) y el empuje que generan es el causante de la expansión de la escoria. A partir de esta temperatura la escoria fluye, lo cual se refleja en una disminución brusca de la altura de la probeta acompañada de un ensanchamiento, lo que indica la fusión de la escoria.

4.2.4.3. Desvitrificación de la escoria GICC

En este apartado se estudia el fenómeno de desvitrificación que sufre la escoria al ser sometida a un ciclo de calentamiento. Con este estudio se pretende conocer las fases minerales que se forman, el orden de cristalización y las temperaturas a las que aparecen. Para ello se ha calentado la escoria a 750, 850, 950 y 1050 °C durante 30 minutos, 1 hora, 2 horas y 4 horas en crisoles de porcelana siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.3.5 del capítulo de Metodología.

El color y grado de apelmazamiento de la escoria con las sucesivas calcinaciones se relaciona a continuación:

A 700 y 850 °C, en todos los rangos de tiempo, la escoria no está apelmazada sino que se extrae muy bien del crisol y se desmorona al tocarla con la espátula, por lo que se deduce que no ha habido indicios de sinterización. Los granos son de color marrón oscuro.

A 950 °C se ha iniciado la sinterización puesto que se extrae bien del crisol pero los granos no están sueltos, se mantienen compactos, si bien con la espátula se deshace. Los granos son de color marrón oscuro.

A 1050 °C, la escoria queda apelmazada dentro del crisol y no se puede sacar bien, lo que indica un grado mayor de sinterización y fusión en los bordes de grano. La superficie se ve de color marrón oscuro y granulosa porque los granos de mayor tamaño, si bien han fundido un poco en superficie y se han redondeado, no han perdido la forma.

A estas mismas muestras descritas se les ha realizado un análisis de Difracción de Rayos X (Figura 4.38) y se han observado con el microscopio electrónico de barrido (Figura 4.39).

En la Figura 4.38 se recogen los difractogramas correspondientes a las diferentes temperaturas de calcinación durante 4 horas. De manera general, se observa cómo aumenta la cristalización de las muestras a medida que la temperatura de calentamiento es mayor. Es en el intervalo de 950 °C a 1050 °C donde se produce prácticamente toda la desvitrificación, aunque siempre queda una fracción vítrea y, conforme se aumenta la temperatura y el tiempo, aumenta la cantidad de fase cristalina. A 700 °C aparece hematites ($d= 2.69 \text{ \AA}$) como consecuencia del contenido en hierro de la escoria. Este hierro da lugar a iridiscencias en la superficie. A 950 °C se inicia la cristalización de anortita ($d= 3.20, 3.70 \text{ y } 2.90 \text{ \AA}$) a partir de la sílice, alúmina y calcio presentes en la muestra. A 1050 °C se forma cristobalita ($d=4.10 \text{ \AA}$) a partir de la sílice sin disminuir la cantidad de anortita, la cual se mantiene estable.

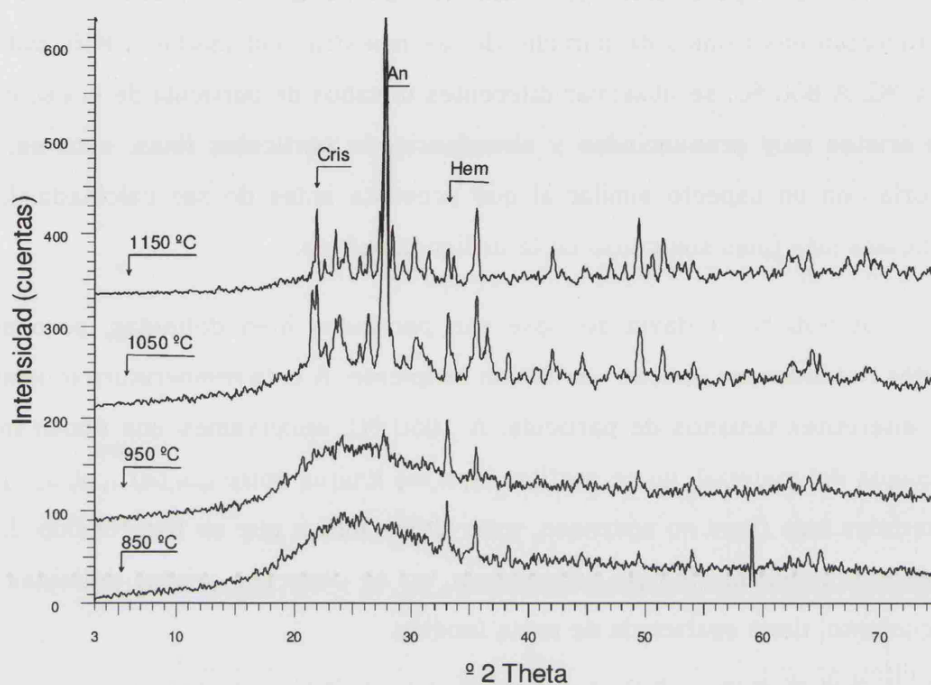


Figura 4.38 Difractogramas de la escoria calcinada, durante 4 horas, a diferentes temperaturas.

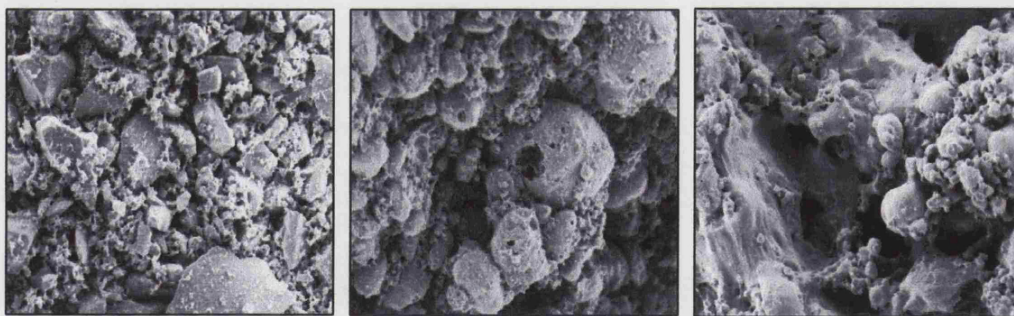


Figura 4.39 Microfotografías realizadas con electrones secundarios (MEB) a 20 kV. Granos de escoria GICC calentada a 850 °C (izquierda), 950 °C (centro) y a 1050 °C (derecha). La marca de la fotografía son 50 μm.

En la Figura 4.39 se muestran las imágenes, obtenidas con el microscopio electrónico de barrido, de las muestras calcinadas a 850, 950 y 1050 °C. A 850 °C, se observan diferentes tamaños de partícula de la escoria, con aristas muy pronunciadas y abundancia de partículas finas, esto es, la escoria con un aspecto similar al que presenta antes de ser calcinada. Las partículas más finas son causa de la molienda sufrida.

A 950 °C, todavía se observan partículas bien definidas, pero sus bordes redondeados indican una fusión incipiente. A esta temperatura tenemos aún diferentes tamaños de partícula. A 1050 °C, observamos una fusión más avanzada del material, no se perfilan bien los límites entre las partículas y los materiales más finos no aparecen, esto último indica que se han fundido. Las partículas tienen morfología redondeada, no se observan aristas definidas y, en conjunto, tiene apariencia de masa fundida.

5. MEZCLAS DE ARCILLA Y ESCORIA GICC. PROBETAS CERÁMICAS. CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS TECNOLÓGICOS

Basándonos en las propiedades y características de las diferentes materias primas de las que disponemos, Arcillas Blancas (N1 y N2), Arcillas Rojas (N3 y N4) y escoria GICC, se ha formulado una mezcla "patrón" con las arcillas y esa misma mezcla con cierta cantidad de escoria, para hacer un estudio comparado y, además, conocer el comportamiento térmico de los granos de escoria dentro de la matriz cerámica y ver su influencia en la evolución mineralógica y en las propiedades tecnológicas de la matriz cerámica.

Las probetas cerámicas se han elaborado con las mismas muestras que han sido caracterizadas en el capítulo anterior: los materiales arcillosos tomados de los acopios de la fábrica de Rústicos-La Mancha (N1, N2, N3 y N4) y la escoria GICC tomada del acopio de la Central GICC de Elcogas.

5.1. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS

La granulometría y la plasticidad de las materias primas son importantes en el proceso de moldeo ya que influyen en el posterior grado de sinterización, textura y porosidad de la pieza final. La composición mineralógica y química determina la mineralogía del producto cocido. El grado de sinterización, la porosidad y la mineralogía del producto final son las que condicionan sus propiedades físicas y mecánicas: absorción de agua, succión, resistencia a la helada y resistencia mecánica. Por supuesto, la temperatura de cocción que se alcance es determinante también de las características y composición mineralógica de la pieza cerámica. Así pues, vamos a tener en cuenta todos estos factores a la hora de formular la mezcla. Una vez formulada, se va a someter a diferentes temperaturas de cocción para estudiar su comportamiento en cada una de ellas, así como la evolución de la escoria con la temperatura dentro de una matriz cerámica.

Una pasta arcillosa requiere tener una distribución granulométrica determinada para alcanzar una adecuada compactación de sus partículas. En nuestro caso, las Arcillas Blancas presentan una granulometría muy fina ya que tienen un porcentaje elevado de esmectitas (con un tamaño de partícula $< 2 \mu\text{m}$), y el carbonato que presentan está en forma de cristales micrométricos de dolomita. Por ello, para obtener una granulometría óptima, se ha de mezclar con las Arcillas Rojas que presentan una fracción arcilla ($< 2 \mu\text{m}$) menor y, en cambio, tienen un porcentaje mayor de fracciones de 20 y $60 \mu\text{m}$. La escoria aporta granulometrías superiores a $60 \mu\text{m}$.

Al igual que ocurre con el tamaño de partícula, una pasta arcillosa ha de tener una plasticidad adecuada al proceso de moldeo que se vaya a seguir

por lo que hay que mezclar las distintas arcillas y el desgrasante en la proporción adecuada para conseguir la plasticidad idónea. Como se ha visto en los ensayos de plasticidad de las diferentes muestras, las Arcillas Blancas son excesivamente plásticas como consecuencia de su mineralogía (esmectitas) y tamaño de partícula ($2\text{ }\mu\text{m}$), por lo que es necesario mezclarlas con las Arcillas Rojas, menos plásticas ya que sus minerales arcillosos predominantes son illita y caolinita y además contienen un contenido en cuarzo mayor.

En cuanto a la mineralogía, cada mineral tiene un papel diferente en el proceso y ha de estar presente en la mezcla en una cantidad determinada, existiendo un intervalo de idoneidad para cada mineral. Así, se recomienda que las pastas industriales no presenten una cantidad de carbonatos superior al 15 % en peso, ni de esmectitas superior al 12 % en peso, debido a la mala manejabilidad de la pasta así como el riesgo de la aparición de caliches. Puesto que las Arcillas Blancas presentan un porcentaje de carbonatos cercano al 50 % en peso, no se han de añadir en más de un 30 % en la mezcla para que no haya un exceso de carbonato que pueda ocasionar problemas de caliches.

También hay que tener en cuenta los ensayos dilatométricos que nos indican la contracción de cada tipo de arcilla. Las Arcillas Blancas tienen un grado de contracción bastante menor que las Arcillas Rojas. Una mezcla de ambas dará lugar a una pasta con una contracción intermedia. Lógicamente la escoria como desgrasante disminuirá esta contracción.

Basándonos en lo expuesto hasta aquí, se han formulado dos mezclas para hacer las pastillas:

- mezcla patrón sin escoria (M1)
- mezcla patrón con un 15 % de escoria añadida (M2)

En la Tabla 5.1 se pueden ver las proporciones relativas de cada una de las materias primas con las que se han formulado las mezclas:

MEZCLA	N1	N2	N3	N4	ESCORIA GICC
M1	20	15	45	20	-
M2	17	13	39	17	13

Tabla 5.1 Proporción de materias primas en las mezclas M1 y M2, expresado en % en peso. N1: nivel 1; N2: nivel 2; N3: nivel 3; N4: nivel 4

5.1.1. Análisis mineralógico

En la Figura 5.1 se pueden ver los difractogramas de ambas mezclas. Puesto que la escoria es amorfa, las reflexiones que aparecen son las mismas en los difractogramas, si bien en el correspondiente a la mezcla con escoria (M2) la línea de fondo es mayor, lo que hace disminuir la intensidad relativa de algunos picos.

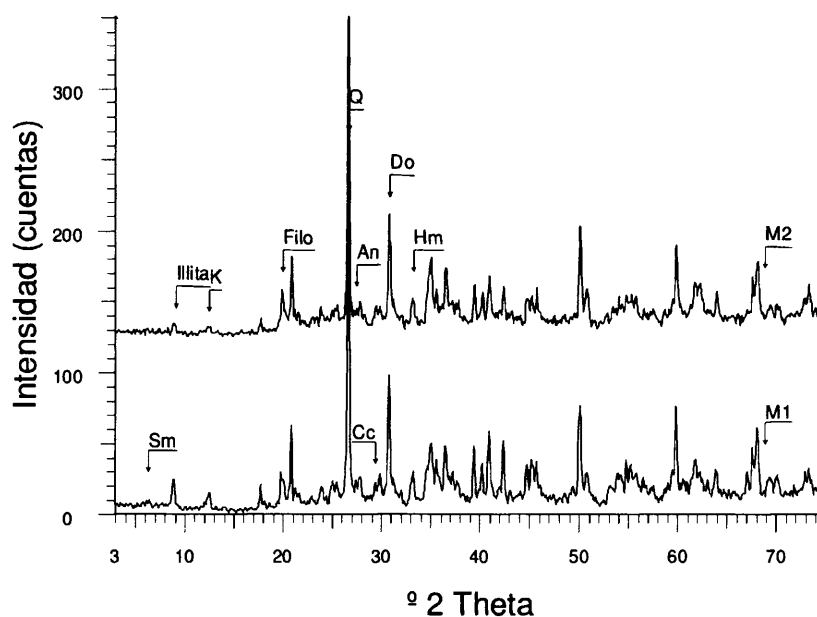


Figura 5.1 Difractograma de polvo de las mezclas M1 y M2

Sobre el difractograma de la muestra M1 se ha realizado una estimación de la proporción relativa en la que se encuentran los minerales, resultando que en un 50 %, aproximadamente, está compuesta por filosilicatos, predominando la illita (35 %) frente a caolinita (< 10 %) y esmectita (< 5 %). Además, hay cuarzo (30 %), dolomita (15 %) y, en una cantidad inferior al 3 %, calcita, anortita y hematites. La muestra M2 presenta la misma mineralogía, si bien los minerales citados se encuentran en menor proporción, lógicamente, puesto que se ha añadido un 15 % de escoria.

5.1.2. Análisis químico

La composición química de las mezclas M1 y M2 se ha determinado por Fluorescencia de Rayos X (ver Tabla 5.2). Ambas son ricas en sílice y alúmina. La M1 tiene casi un 3 % de K_2O , correspondiente a la illita, que es

uno de los componentes importantes de la mezcla. La suma de CaO y MgO es de un 8.83 %, la presencia de estos elementos se debe, principalmente, al contenido en dolomita y calcita y la cantidad en la que aparecen corrobora el porcentaje estimado de carbonatos a partir de DRX. En cuanto al óxido de hierro, presenta un contenido importante (9.39 %) el cual sabemos que está tanto en forma de hematites, como indica la difracción de Rayos X, como formando parte de la estructura de las arcillas, como indican sus análisis químicos obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión. La mezcla M2 es similar a la anterior y, como era de esperar, el aporte de escoria GICC incrementa los valores de aquellos elementos que son componentes mayoritarios de la misma, como SiO₂, Al₂O₃ y CaO. Además, aumenta el contenido en SO₃. Estos valores entran dentro de los intervalos de óxidos habituales en arcillas destinadas a la cerámica estructural.

Elementos	Mezcla M1	Mezcla M2
SiO ₂	43,65	44,17
Al ₂ O ₃	19,64	19,98
Fe ₂ O ₃	9,39	8,90
CaO	5,02	5,80
MgO	3,81	4,15
K ₂ O	2,83	2,95
Na ₂ O	0,74	0,78
SO ₃	0,07	0,19
TiO ₂	0,78	0,81
MnO	0,07	0,08
SrO	0,03	0,03
NiO	0,001	0,01
ZrO ₂	0,02	0,02
BaO	0,08	0,08
P ₂ O ₅	0,09	0,10
Rb ₂ O	0,01	0,02
ZnO	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02
CuO	0,01	0,01
Y ₂ O ₃	-	0,001
Ppc	13,67	11,91
TOTAL	99,95	100,00

Tabla 5.2 Análisis químico de las mezclas M1 y M2 (FRX). Ppc: pérdida de peso por calcinación, a 1050 °C durante 1 hora. Los elementos vienen expresados en porcentaje en peso.

5.1.3. Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico

En la Figura 5.2 se representan las curvas del Análisis Térmico Diferencial (ATD) y del Análisis Termogravimétrico (TG) y en la Tabla 5.3 se indican las temperaturas en las que se registra una pérdida de masa o variación de energía. Estos análisis se han realizado en atmósfera de aire y argón, con una velocidad de calentamiento de 50 °C/min hasta llegar a 1200 °C, en las condiciones indicadas en el Apartado 3.2.3, del capítulo 3 de Metodología.

En la muestra M1 (Tabla 5.3), en las primeras etapas del calentamiento, se pierde el agua de adsorción de las arcillas, observándose un pico endotérmico a 75 °C. Alrededor de 310 °C, se aprecia otro endotérmico debido a la pérdida de agua estructural de filosilicatos, fundamentalmente illita. Desde el inicio del ensayo, hasta los 400 °C se observa, en la curva del TG, una pérdida de masa gradual consecuencia de esta eliminación de agua. A 525 °C se puede ver un importante pico endotérmico debido a la desoxidrilación de la caolinita. Viene acompañado de una pérdida de masa, de un 3% aproximadamente, que corresponde a esta reacción y también a la pérdida gradual de agua que sufre la illita, y que es continua, hasta los 900 °C. A 570 °C, se aprecia un pequeño pico endotérmico originado por la transformación polimórfica del cuarzo. A 700 °C, se libera el MgO de la dolomita, manifestándose en forma de pequeña vaguada, en la curva de ATD, y a 775 °C, se define muy bien un pico endotérmico correspondiente a la descomposición del CaO, de la dolomita y calcita. Si consideramos en la curva del TG el punto de inflexión que se da a 600 °C como el inicio de la pérdida de masa correspondiente a la descomposición de los carbonatos, esta pérdida es de un 6.5 % hasta los 800 °C; a partir de esta pérdida de masa se puede estimar un 14.5 %, aproximadamente, de carbonatos, lo cual está dentro del

rango de la cantidad calculada por DRX y FRX. A 900 °C se aprecia un pico exotérmico, debido a la formación de fases minerales y también al cambio de estructura de la illita (Barba *et al.*, 2002). A 1000 °C se observa un pico endotérmico que se ha asignado también a la formación de nuevas fases minerales, de acuerdo con los difractogramas correspondientes a las arcillas cocidas (Apartado 4.1.4 del capítulo 4). El pico endotérmico de que se inicia a 1200 °C, se ha interpretado como la fusión de la muestra.

La mezcla M2 presenta termogramas similares a los de la M1, encontrándose los mismos picos endotérmicos y exotérmicos, correspondientes a la eliminación de agua de filosilicatos y descomposición de carbonatos (ver Tabla 5.3 y Figura 5.2), si bien puede variar ligeramente la temperatura en la que ocurren las distintas reacciones, así como la cantidad de pérdida de masa.

No obstante, caben distinguir las siguientes diferencias como consecuencia de la adición de escoria GICC: hasta los 500 °C se da una pérdida de masa ligeramente superior a la de la mezcla M1, ya que en este intervalo de temperatura desaparecen los "inquemados" que pueda llevar la escoria. El pico endotérmico, a 750 °C, consecuencia de la descomposición de los carbonatos, se ve enmascarado por el exotérmico originado por la formación de hematites en la desvitrificación que sufre la escoria GICC (ver Figura 4.36 del capítulo 4), que también se da a esta temperatura. A 1000 °C aparece un pico exotérmico, en forma de meseta, también correspondiente a la desvitrificación de la escoria, modificando esta zona de la curva de ATD, que se caracteriza, en ambas mezclas, por una serie de fluctuaciones originadas por la formación de diferentes fases minerales.

MEZCLA	TEMPERATURA (°C)	END/EXO	PPC (%)	REACCIÓN/SUSTANCIA
M1	75	END	1	Agua de adsorción
	310	END	0.5	Pérdida de agua de la illita
	525	END	3	Desoxidrilación caolinita, illita
	570	END	-	Transformación polimórfica del cuarzo
	700	END	6.5	Descomposición de los carbonatos
	775	END		
	900	EXO	-	Formación de fases cristalinas
	1200	END	-	Fusión de la muestra
M2	100	END	5.5	Agua de adsorción
	320	END		Pérdida de agua de illita + inquemados escoria GICC
	570	END		Desoxidrilación caolinita, illita Transformación del cuarzo
	650	END	6	Descomposición de los carbonatos
	750	END		
	725	EXO	-	Desvitrificación de la escoria GICC
	900	EXO	-	Formación de fases cristalinas
	1020	EXO	-	Desvitrificación de la escoria GICC
	1200	END	-	Fusión de la muestra

Tabla 5.3 Reacciones detectadas en las curvas de ATD-TG de las mezclas M1 y M2

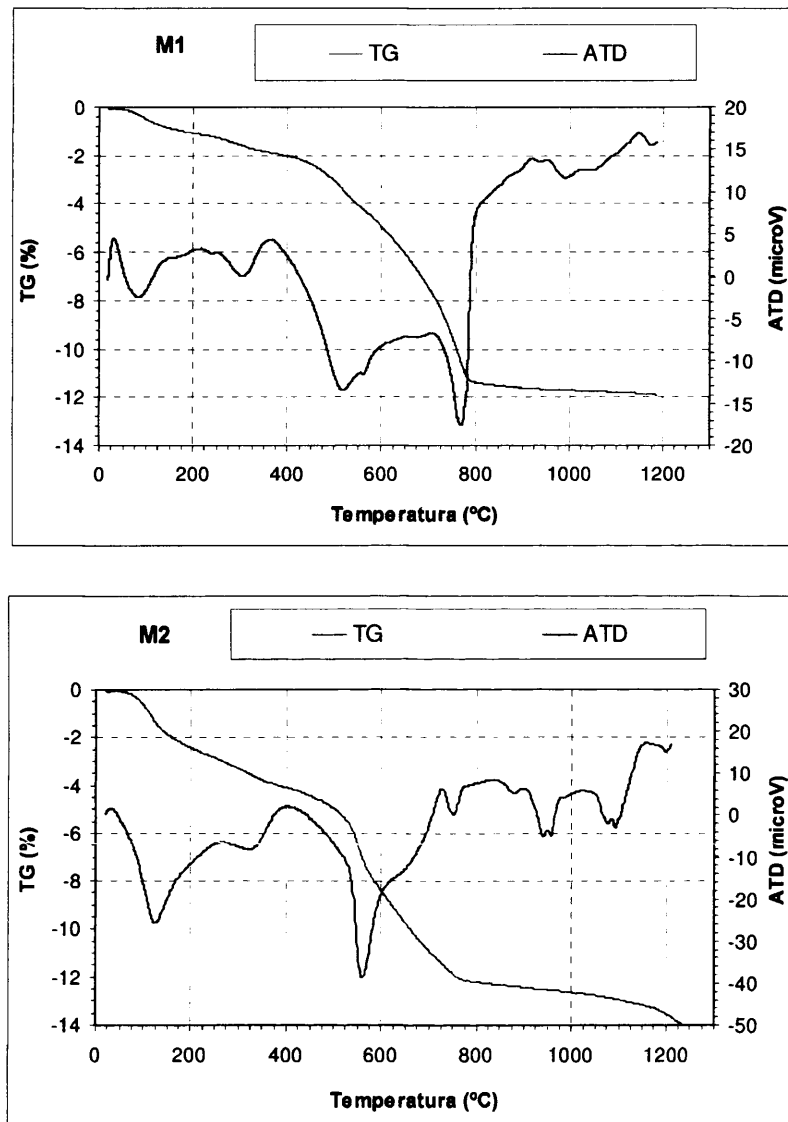


Figura 5.2 Curvas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG), de las mezclas M1 y M2. Velocidad de calentamiento: 50 °C/min.

5.1.4. Microscopía de calefacción

Los resultados de este ensayo se han resumido en la Tabla 5.4 de forma que se puede seguir la evolución de las dos mezclas con la temperatura y compararlas. Los "Puntos Fundamentales" destacados son los mismos que para las muestras arcillosas y la escoria GICC, en el capítulo anterior. En la Figura 5.3 se reproducen las "curvas de sinterización" de cada mezcla. Tanto en la Tabla como en las curvas de sinterización, la contracción se ha representado como la variación de la altura de la probeta, expresada en % respecto a la altura inicial. Como se observa en la Figura 5.3, la mezcla M1 presenta en las primeras etapas del calentamiento, una ligera expansión, típica de los materiales arcillosos, que alcanza su máximo (1 %) a 900 °C, aproximadamente, a partir de los cuales comienza a contraer, llegando a un 2 % de contracción a los 1170 °C (ver Tabla 5.4), lo que indica la aparición de las primeras fases líquidas. La máxima contracción, sin pérdida de forma, se da a 1230 °C, con un 8 % de contracción. A 1260 °C se observa un reblandecimiento del contorno, lo cual puede indicar un inicio de fusión. La fusión se da a 1305 °C. La evolución de la mezcla M2 es bastante similar a la de la M1, si bien presenta menor contracción, entre 900 y 1200 °C, y una mayor expansión de la probeta en la etapa final, próxima al punto de fusión. Así, al principio del ensayo, la mezcla M2 sufre una ligera expansión hasta los 900 °C, de un 1 %, aproximadamente, al igual que ocurría con la mezcla anterior. A partir de 900 °C comienza a contraer, llegando a un 2 % de contracción a los 1195 °C. La máxima contracción (5.2 %), sin pérdida de forma, se da a los 1220 °C, es decir, la escoria GICC disminuye la contracción, que en la mezcla M1 resultó de un 8 %. A 1240 °C, la probeta comienza a expandir y a 1260 °C se observa claramente un ablandamiento. La probeta alcanza una expansión máxima de un 116 % de variación de su altura. A 1290

°C tiene forma de media esfera y la fusión se produce a 1300 °C, al igual que en la mezcla M1.

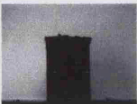











Mezclas	Probeta inicial	Tª Sinterización (98 % altura)	Máxima contracción Tª - % altura	Tª de Abland.	Tª de media esfera	Tª de fusión
M1						
	25 °C	1170 °C	1250 °C - 92 %	1260 °C	1290 °C	1300 °C
M2						
	25 °C	1195 °C	1280 °C - 92 %	1260 °C - Exp. 14 %	1290 °C	1300 °C

Tabla 5.4 Fotografías obtenidas con el Microscopio Óptico de Calefacción, correspondientes a las temperaturas en las que se obtienen los "Puntos Fundamentales" de las mezclas M1 y M2. Exp: expansión.

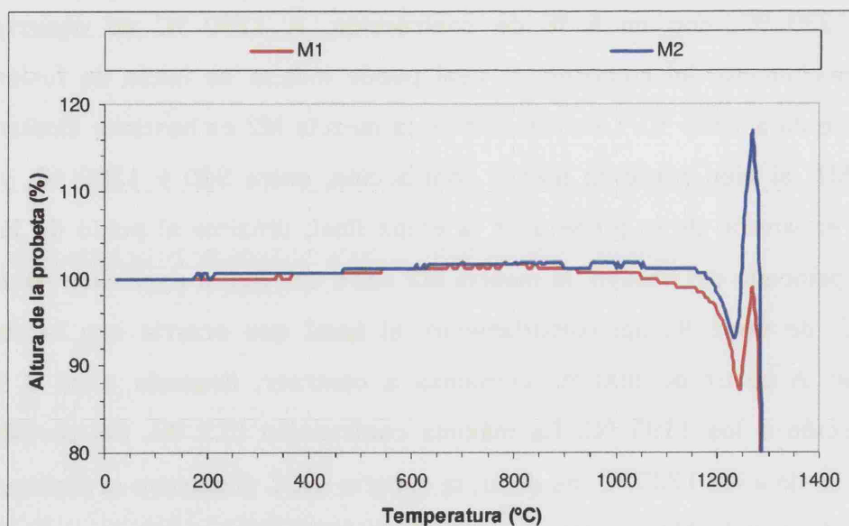


Figura 5.3 Curva de sinterización (HSM) de las mezclas M1 y M2.

5.1.5. Análisis granulométrico

La mezcla M1 se molió hasta obtener un tamaño de partícula inferior a las 200 μm , ya que la elaboración de probetas en laboratorio requiere granulometrías finas. Posteriormente, se elaboró la mezcla M2 adicionando la escoria GICC molida a un tamaño de partícula inferior a 300 μm .

En este apartado se incluyen los resultados del análisis granulométrico, realizado con Sedigraf, de ambas mezclas y se han representado en forma de curva acumulada (Figura 5.4) y de histograma (Figura 5.5).

Puesto que la escoria se ha adicionado en un 15 %, a pesar de ser más gruesa que la fracción arcillosa, la diferencia entre una y otra mezcla no es muy significativa. Ambas mezclas poseen una granulometría adecuada con una buena distribución de tamaños.

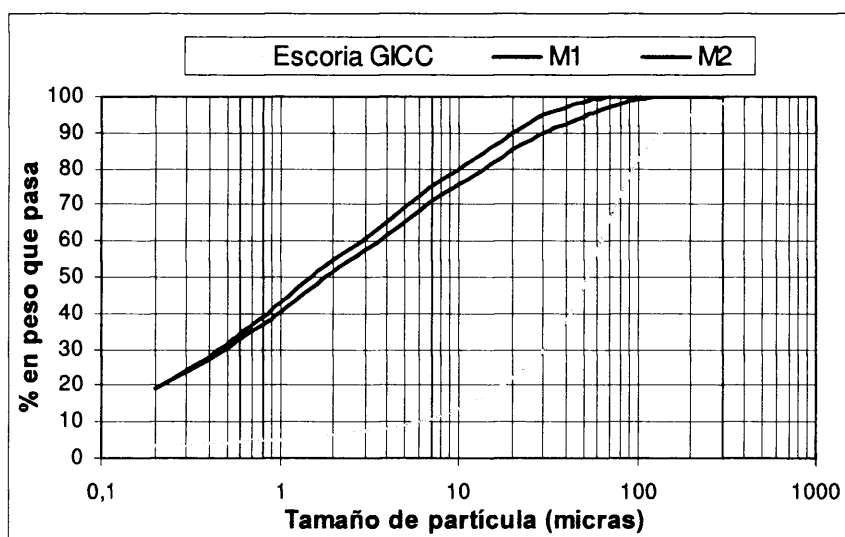


Figura 5.4 Curva acumulada de la distribución granulométrica de las mezclas M1 y M2 y de la escoria GICC.

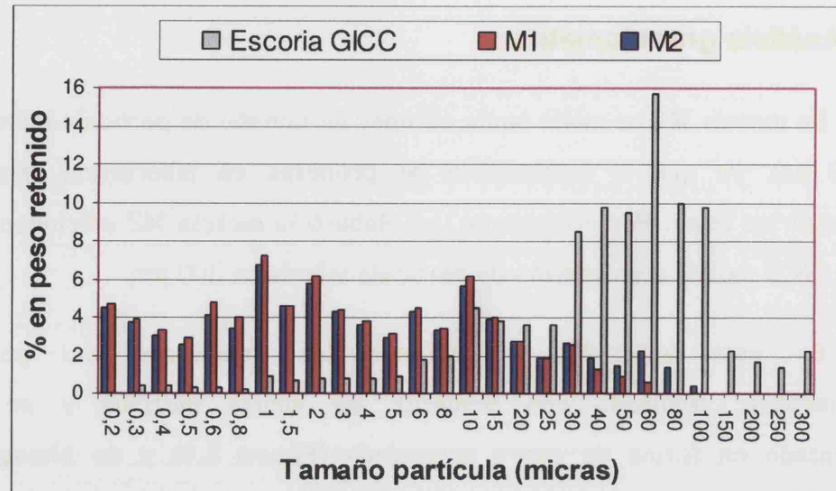


Figura 5.5 Distribución del tamaño de partícula, en forma de histograma, de las mezclas M1 y M2 y de la escoria GICC añadida.

5.1.6. Ensayo de plasticidad

La plasticidad de las mezclas se ha determinado calculando los límites de Atterberg, según norma UNE 103-103 y UNE 103-104. Los valores obtenidos se reflejan en la Tabla 5.5 y se han proyectado en el Diagrama propuesto por Casagrande (Figura 5.6).

MEZCLA	LÍMITE LÍQUIDO (%)	LÍMITE PLÁSTICO (%)	ÍNDICE DE PLASTICIDAD (%)
M1	53	22.13	28.87
M2	40.5	20.8	19.7

Tabla 5.5 Valores de los límites de Atterberg e Índice de Plasticidad de las mezclas M1 y M2.

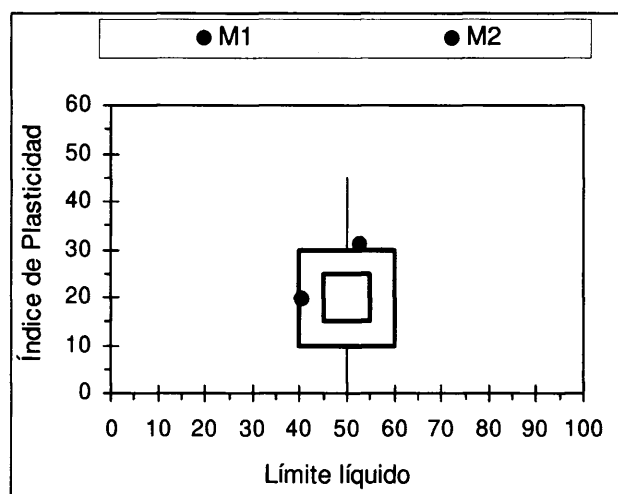


Figura 5.6 Diagrama de Casagrande con las mezclas M1 y M2

Como puede verse, ambas mezclas resultan adecuadas para el proceso que se pretende en este trabajo y también serían aptas para un proceso de extrusionado, por su proximidad al recuadro de Casagrande.

Según el Diagrama de Casagrande, la mezcla M1 presenta un exceso de plasticidad ($L.L > 50$) y podría ocasionar problemas de contracción en el proceso de secado ($I.P > 30$).

La mezcla M2 presenta menos plasticidad, como era de esperar, por la adición de escoria GICC, que actúa como desgrasante. Así, según el Diagrama de Casagrande, presenta una plasticidad moderada-media y tiene un Índice de Plasticidad adecuado, comprendido entre 10 y 30, por lo que no originaría problemas de contracción en el secado, ni de moldeo en la etapa de conformado.

5.2. ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS CERÁMICAS PRENSADAS

La metodología seguida para la elaboración de las probetas prensadas se describe en el Apartado 3.4.1 del capítulo 3. Para ello, se ha necesitado 1 Kg de polvo de cada mezcla, el cual se ha mezclado con un 5 % en peso de agua y se ha pasado por un tamiz de malla de 1 mm, dejándose reposar, posteriormente, en bolsas herméticas durante 72 horas, para su mejor homogenización. El prensado se ha realizado en una prensa tipo Mignon, de marca Nannetti, en un molde circular de 4 cm de diámetro, ejerciendo una presión de 350 Kgf/cm² durante 10 segundos. Una vez obtenidas las probetas, se pesaron y midieron, dejándose secar, primero a temperatura ambiente y, posteriormente, en estufa durante 24 h a 105 °C. Las temperaturas de cocción han sido: 950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C siguiendo el siguiente ciclo de cocción: 4 horas hasta llegar a 300 °C, donde permanecen durante 5 minutos, 3 horas hasta llegar a 600 °C, donde permanecen durante 5 minutos, y 3 horas hasta llegar a la temperatura de cocción deseada, a la cual permanecen durante 2 horas. Se han cocido diez probetas a cada una de las temperaturas de cocción, siendo el total de probetas cocidas, cincuenta.

5.2.1. Estudio de las probetas en crudo

A continuación se relacionan las medias de los pesos y dimensiones de las probetas en húmedo, recién conformadas, antes de ser secadas en estufa.

Mezcla en húmedo	Peso (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Densidad (g/cm ³)
M1	22,3	40,2	8,8	2,00
M2	25,1	40,2	9,7	2,04

Tabla 5.6 Medias del peso y dimensiones de las probetas húmedas de las mezclas M1 y M2.

Ambas mezclas tienen una densidad de conformado en húmedo similar, sin embargo, las probetas con escoria (M2) poseen algo más de espesor (1 mm) y peso. El mayor peso de las probetas de la mezcla M2 se explica por su contenido en escoria, ya que la escoria tiene una densidad mayor que la mezcla arcillosa. El menor espesor de las probetas de la mezcla M1 se debe, por una lado a que carece de la escoria como desgrasante y, por otro, a que es un material de menor granulometría, por lo que se compacta más al ser prensado y, por tanto, se reduce el espesor de la probeta. En cambio, el diámetro de las probetas de ambas mezclas es igual ya que el molde es el mismo.

En la Tabla 5.7 se reflejan los resultados de la pérdida de peso en seco (pps), contracciones lineales y agua de revenido calculados a partir de las medidas realizadas en las probetas húmedas y en las secas.

Mezcla Seca a 100°C	Pps (%)	Densidad (g/cm ³)	Contracción Diametral (%)	Contracción Axial (%)	Agua de Revenido (%)
M1	5,6	1,89	0,1	0,2	1.43
M2	5,6	1,94	0,1	0,4	1.37

Tabla 5.7 Valores medios de los resultados del estudio de las probetas secas (100 °C) de las mezclas M1 y M2. Pps: pérdida por secado.

La pérdida por secado (pps) y la contracción diametral, que han sufrido las probetas, es idéntica en ambas mezclas. Esta pequeña pérdida de masa se debe a la evaporación del agua de amasado que no superaba el 5 % en peso, al ser probetas prensadas en semiseco.

Las probetas al ser secadas pierden densidad como consecuencia de la evaporación del agua, que deja huecos vacíos. Entre las dos mezclas, lógicamente, continúa habiendo la misma diferencia en la densidad siendo mayor en las probetas con escoria ya que este material es más denso que la arcilla.

Tanto la contracción axial como la diametral presentan valores muy pequeños y son similares en ambas mezclas habiendo más diferencia en la contracción axial ya que han contraído más las probetas con escoria.

El porcentaje de agua de revenido o de rehidratación, tan importante tras la etapa de secado, se mejora en las probetas con escoria, ya que ésta lo disminuye al actuar como desgrasante.

En cuanto al color, apenas se aprecia diferencia entre las probetas de la mezcla M1 y M2. En las probetas con escoria (mezcla M2) se aprecian los granos de escoria, no superiores a los 0.3 mm, en la superficie de la probeta (ver Figura 5.7).

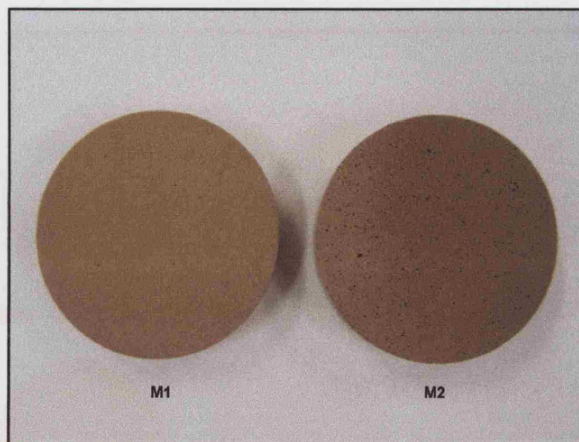


Figura 5.7 Fotografías con las probetas cerámicas de las mezclas M1 y M2 en crudo. Obsérvense los granos de escoria que se ven en la superficie de la mezcla M2. El diámetro de las probetas es de 4 cm.

5.2.2. Estudio de las probetas cocidas

La metodología seguida para el estudio realizado de las probetas cocidas se describe en el Apartado 3.4.3 del capítulo 3 de Metodología. Una vez cocidas las probetas a las distintas temperaturas, lo primero que se hace es un examen de visu en el que se observa el color, la aparición de eflorescencias y la aparición de caliches. También se comprueba que no haya fisuras ni deformaciones en las piezas. En la Figura 5.8 se puede apreciar el aspecto externo de las probetas cocidas a diferentes temperaturas.

En cuanto al color, a 950 °C, es anaranjado en ambas mezclas, oscureciéndose conforme se aumenta la temperatura de cocción. Cabe destacar que en la mezcla M2, los granos de escoria salen fuera de tal manera que se ven y ofrecen una textura rugosa. Al aumentar la temperatura la pasta cerámica se oscurece y la escoria también toma el mismo tono por lo que pasa desapercibida. En ninguna de las dos mezclas se han detectado eflorescencias ni inclusiones calcáreas.

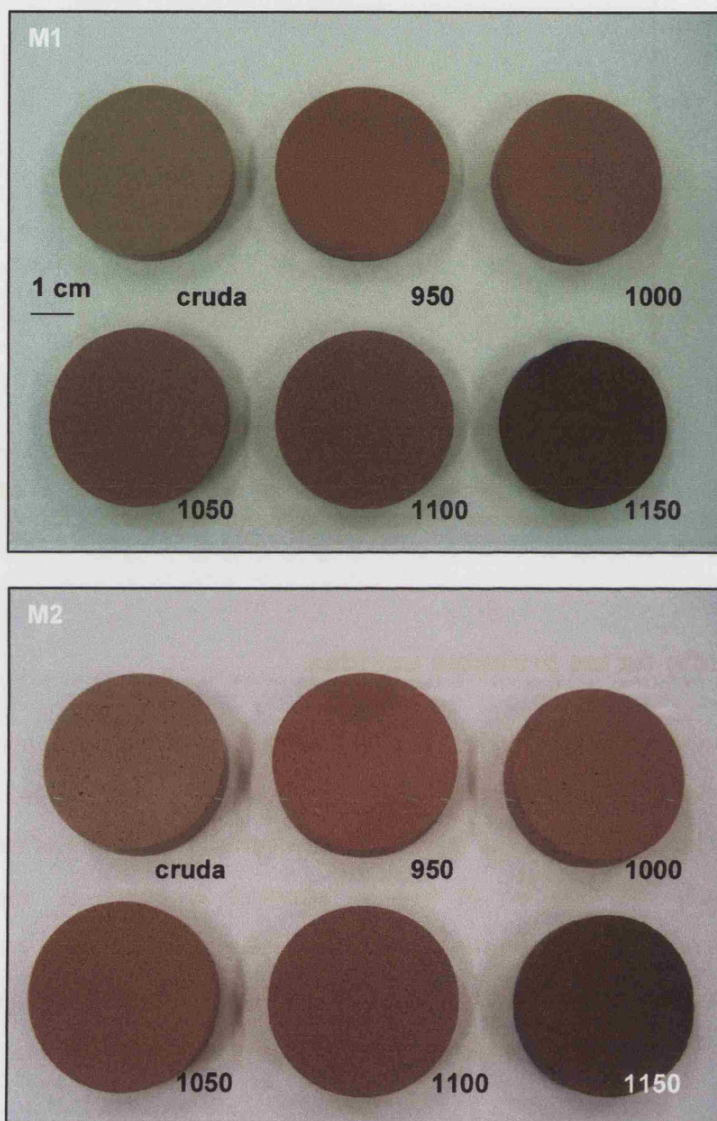


Figura 5.8 Probetas cerámicas correspondientes a las mezclas M1 y M2, crudas y cocidas a 950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C, respectivamente.

5.2.2.1. *Estudio de fases de alta temperatura*

En la Figura 5.9 se reflejan los difractogramas de las probetas, tanto de la mezcla M1 como de la M2, cocidas a 950, 1050 y 1150 °C.

Los difractogramas correspondientes a la mezcla M1 (Figura 5.9.a) muestran que, a partir de 950 °C, han desaparecido las reflexiones de los filosilicatos: illita, caolinita y esmectita, además de las reflexiones de los carbonatos (calcita y dolomita), lo que indica la destrucción de la estructura de estos minerales. A 950 °C, los minerales de neoformación que aparecen son hercinita (2.45 Å), gehlenita (2.85 Å), hematites (2.69 Å) y un inicio de anortita (3.22 Å) y diópsido (2.99 Å). A 1050 °C, la intensidad de las reflexiones del cuarzo disminuye, mientras que las de la anortita, fundamentalmente, y la hematites, aumentan. La hercinita y el diópsido (indicios) permanecen con la misma intensidad que a 950 °C. Por otro lado, se detecta una nueva reflexión a 3.39 Å debida a la formación incipiente de mullita. A 1150 °C, la intensidad del cuarzo disminuye aún más, desapareciendo algunas reflexiones, mientras que la anortita se desarrolla más, apareciendo nuevas reflexiones. La hematites y la mullita permanecen igual que a 1050 °C y las de la hercinita, la gehlenita y el diópsido disminuyen su intensidad. A medida que aumenta la temperatura, la línea de fondo se acentúa.

Los minerales detectados en la mezcla M2 son los mismos que los de la mezcla M1: cuarzo original de la materia prima y como minerales de neoformación: anortita, gehlenita, hercinita, hematites, diópsido y, a 1150 °C, indicios de mullita. La evolución de estos minerales con la temperatura es la misma que para la mezcla sin escoria. Con el aumento de la temperatura se incrementan los contenidos en anortita y hematites, mientras que disminuye el cuarzo y la gehlenita. Cabe destacar que se ha detectado un incremento en las

reflexiones de la anortita y hematites, respecto a la mezcla M1. Este aumento de la intensidad se debe a la desvitrificación de la escoria que origina la cristalización de estos minerales, a causa del calentamiento progresivo en el proceso de cocción. Puesto que la escoria se ha añadido en pequeña cantidad, este incremento de la intensidad no es muy acusado.

En resumen, conforme se aumenta la temperatura, los silicatos cálcicos, anortita y gehlenita, y cálcico-magnésicos, dióxido, se desarrollan a expensas de los óxidos de calcio y magnesio libres, como consecuencia de la descomposición de la dolomita contenida en la materia prima. La hercinita y la hematites se deben a la cantidad de óxido de hierro que había en la mezcla (9 %). La proporción de cuarzo existente en la materia de partida disminuye al incorporarse, parte de éste, a la fase vítrea.

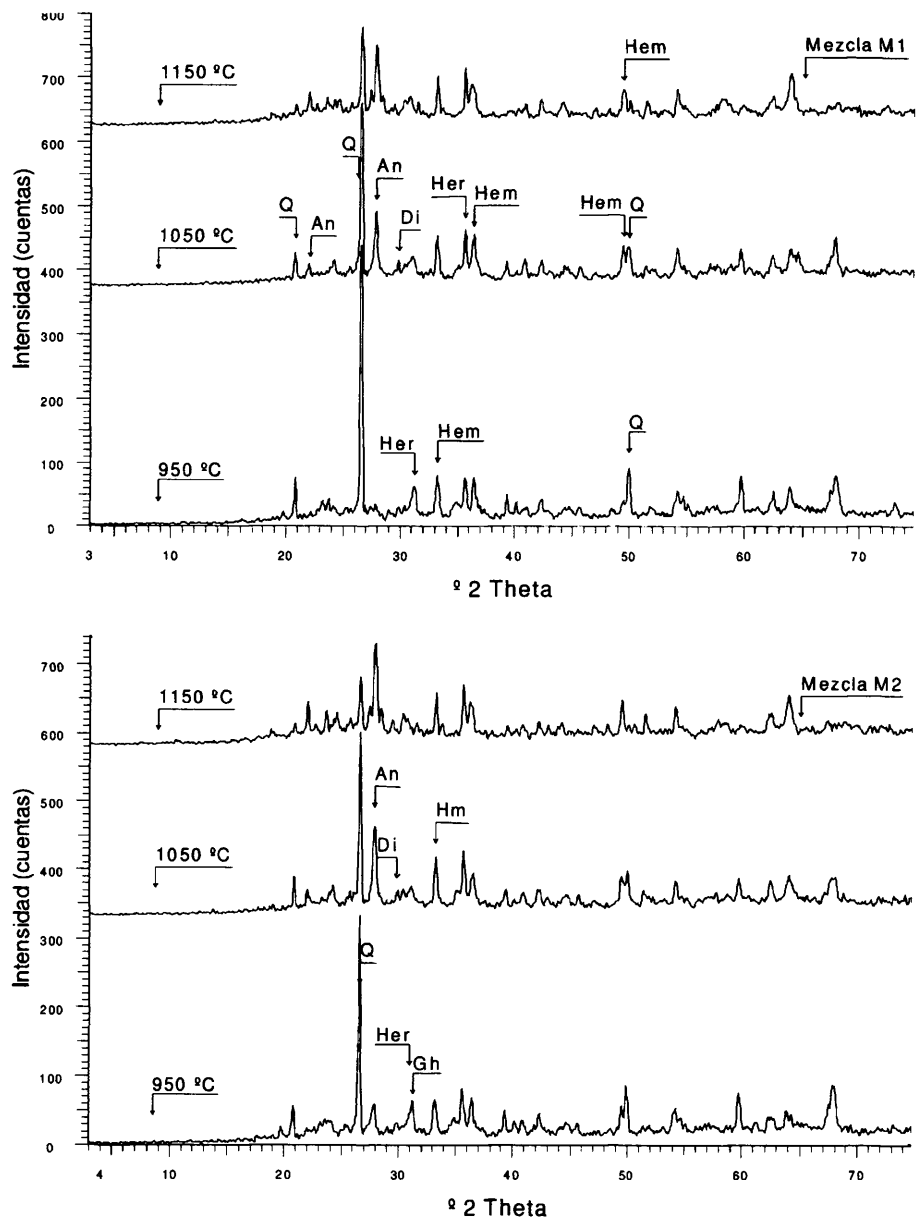


Figura 5.9 Difractogramas de polvo de las mezclas M1 y M2 cocidas a 950, 1050 y 1150 °C. Q: cuarzo; Her: hercinita; Gh: gehlenita; Hm: hematita; Di: dióxido; An: anortita

5.2.2.2. Microscopía Óptica de Polarización

Tal y como se detalla en el apartado 3.4.3.2 del capítulo 3, se han realizado láminas delgadas a partir de secciones transversales de las probetas cocidas a 950, 1050 y 1150 ° C, de las mezclas M1 y M2.

En todas las preparaciones observamos una matriz cerámica de grano muy fino, en la cual se distinguen poros y granos minerales de tamaño superior a las 10 micras. Esta matriz cerámica está compuesta por una fase vítrea y por diversas fases minerales, fundamentalmente óxidos (algunos procedentes de la mezcla arcillosa y otros formados durante el proceso de cocción) y fases de neoformación derivadas de los componentes de la pasta.

Los granos minerales que se encuentran en la matriz cerámica corresponden a los materiales desgrasantes tales como el cuarzo, feldespatos y granos de escoria GICC y presentan una distribución homogénea. Aparentemente, los granos no se encuentran orientados por efecto del prensado. La distribución de tamaños es la misma en cualquier punto de la lámina delgada.

En cuanto a la porosidad, el tamaño de los poros que se pueden detectar con el microscopio oscila entre 10 y 200 micras. Éstos se encuentran distribuidos de manera homogénea y su forma es más bien redondeada sin presentar una orientación marcada. La mayoría de ellos se deben a la porosidad propia de cualquier material cerámico, mientras que algunos presentan una forma angulosa lo que hace suponer que se deben al hueco

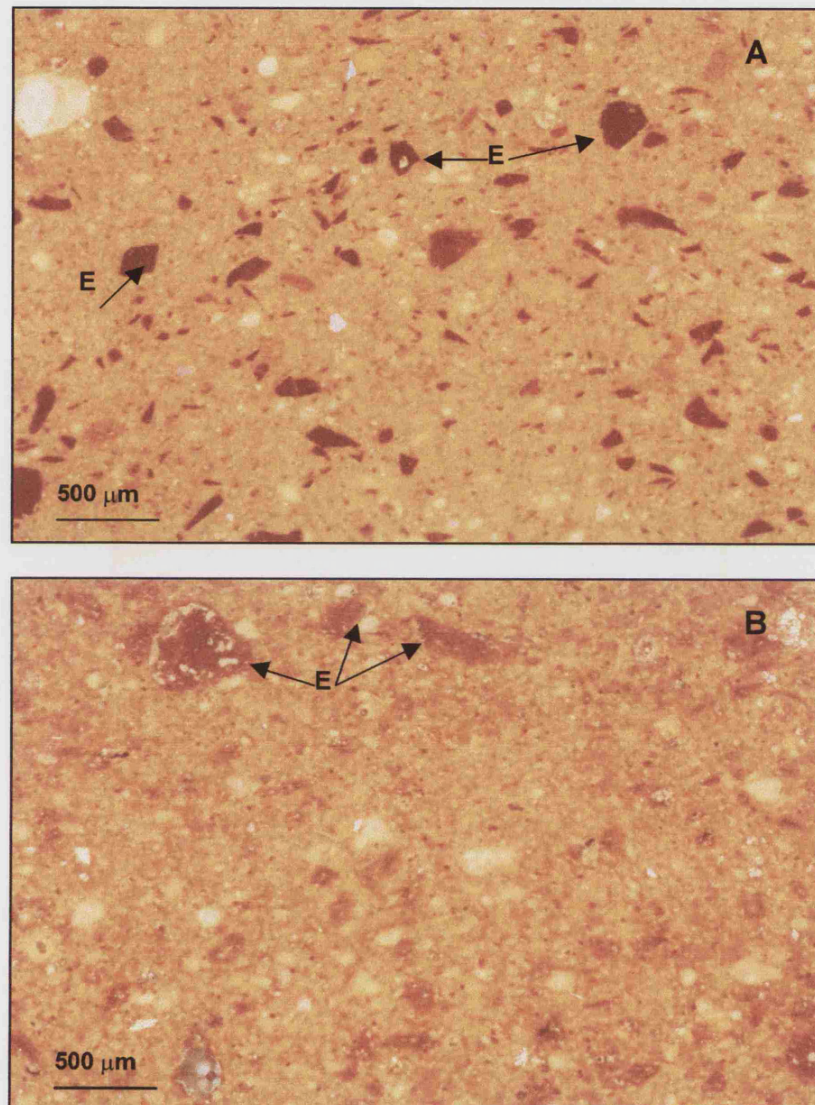


Figura 5.10 Fotografías de lámina delgada de probetas cerámicas de la mezcla M2, vistas con microscopio petrográfico, con luz reflejada y objetivo 2.5x. A) 950 °C, los granos de escoria se ven de color negro. B) 1150°C, los granos de escoria tienen tonalidad rojiza. E: escoria GICC.

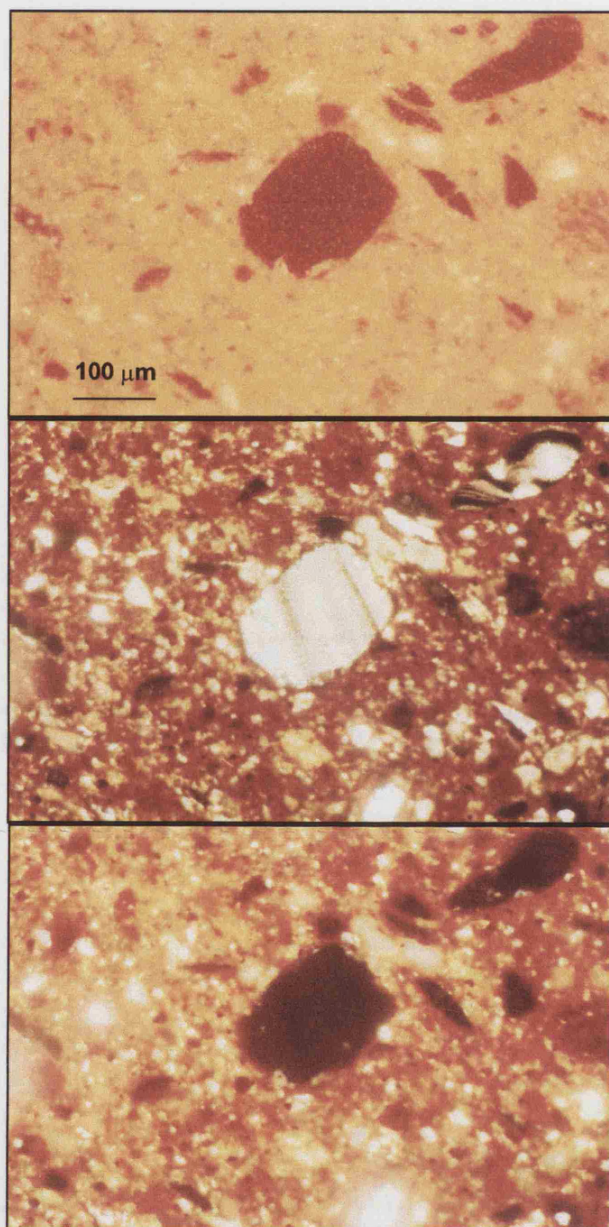


Figura 5.11 Fotografías de láminas delgadas, vistas con MOP, con objetivo de 10x, de la mezcla M2, cocidas a 950 °C. En el centro se puede ver un grano de escoria GICC. A) visto con luz reflejada B) visto con luz transmitida, con nicoles paralelos C) vista con luz transmitida, con nicoles cruzados.

dejado por un grano mineral desprendido en la preparación de la lámina delgada.

A continuación, se describe la evolución de la matriz, de los granos desgrasantes, de la escoria GICC y de la porosidad, con el aumento de la temperatura de cocción.

Con luz transmitida se observa que la matriz cerámica adquiere un tono oscuro con el aumento de la temperatura debido al mayor grado de vitrificación que alcanza. Con luz reflejada se observa un tono de la matriz anaranjado y este color no varía de manera apreciable con el aumento de temperatura (Figura 5.10).

La escoria GICC, en las láminas correspondientes a 950 °C, con luz reflejada, se ve de color negro (Figura 5.11.A), con luz transmitida y nícoles paralelos se ve translúcida con algunas coloraciones ocasionales (Figura 5.11.B) y con nícoles cruzados se ve de color negro, como es lógico, ya que es vítrea (Figura 5.11.C), si bien se ha detectado en el interior de algunos granos de escoria, cristales con color de interferencia blanco que son las fases minerales formadas por la desvitrificación de la escoria (Figura 5.13); estos granos también presentan un halo rojizo alrededor debido a la desvitrificación de hematites.

En las láminas correspondientes a las probetas cocidas a 1150 °C, la escoria se observa con un tono rojizo, con luz reflejada (Figura 5.12.A), con luz transmitida y nícoles paralelos es translúcida, de tono amarillo y con una serie de vacuolas muy características que a temperaturas inferiores no se manifiestan (Figura 5.12.B) y, por último, con nícoles cruzados ya no se ve amorfa sino que ha desvitrificado en su mayor parte y se distinguen puntos rojos atribuidos a la presencia de hematites y muchos cristales orientados en



Figura 5.12 Fotografía de lámina delgada de la mezcla M2, cocida a 1150°C, vista con objetivo de 10 x. A) luz reflejada. B) luz transmitida con nícoles paralelos. C) luz transmitida con nícoles cruzados. E: escoria GICC

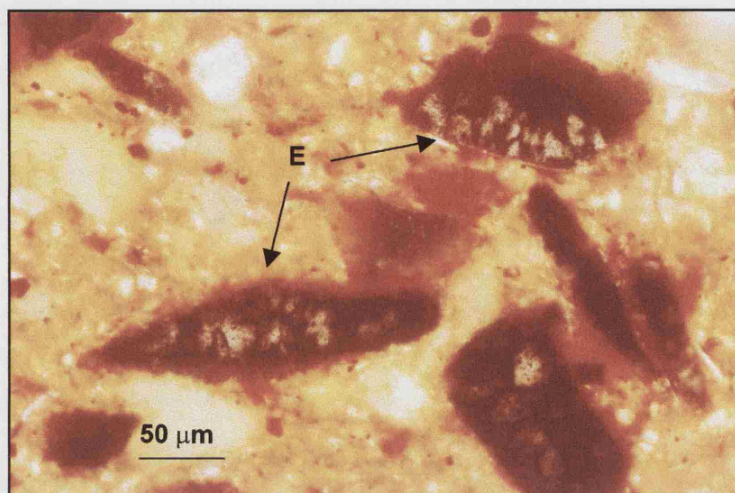


Figura 5.13 Fotografía de lámina delgada de mezcla M2 cocida a 950 °C (MOP), visto con nícoles cruzados y objetivo de 20 x. Se puede ver el inicio de la desvitrificación en los granos de escoria. E: escoria GICC.

diferentes direcciones, con colores de interferencia grises y blancos, los cuales se han atribuido a anortita y cristobalita (Figura 5.12.C).

En cuanto a la evolución de la forma de los granos de la escoria GICC, ésta se mantiene en todas las temperaturas, el grado de redondez de los granos depende de su forma original y no se ve afectado por la temperatura, de tal forma que nos encontramos con granos angulosos incluso a 1150 °C (Figura 5.10 y Figura 5.12). No obstante, se aprecia un halo alrededor de los granos de escoria que se hace más patente en las láminas de mayor temperatura de cocción (Figura 5.12). De la misma manera, los bordes de los granos de escoria, aunque no se modifica su contorno, presentan un halo interior que podría deberse a un reblandecimiento del mismo por inicio de fusión. Esto es debido a que en el borde de la escoria la temperatura es mayor que en el centro. En cuanto al halo más rojizo exterior que presenta la matriz probablemente se debe a la formación de hematites a causa de la temperatura.

Los granos de cuarzo observados, mantienen la forma y el contacto entre el borde de grano y la matriz cerámica (ver Figura 5.14). Los granos de feldespatos se ven más alterados conforme aumenta la temperatura si bien mantienen la forma externa. No se han encontrado granos de calcita o dolomita ya que éstos se descomponen a partir de los 700 °C y la temperatura menor de cocción de las probetas ha sido de 950 °C.

En cuanto a la porosidad, a bajas temperaturas, los poros tienen formas más irregulares y algunos son alargados. A medida que aumenta la temperatura, éstos se van redondeando y en algunos se observan recristalizaciones en el interior.

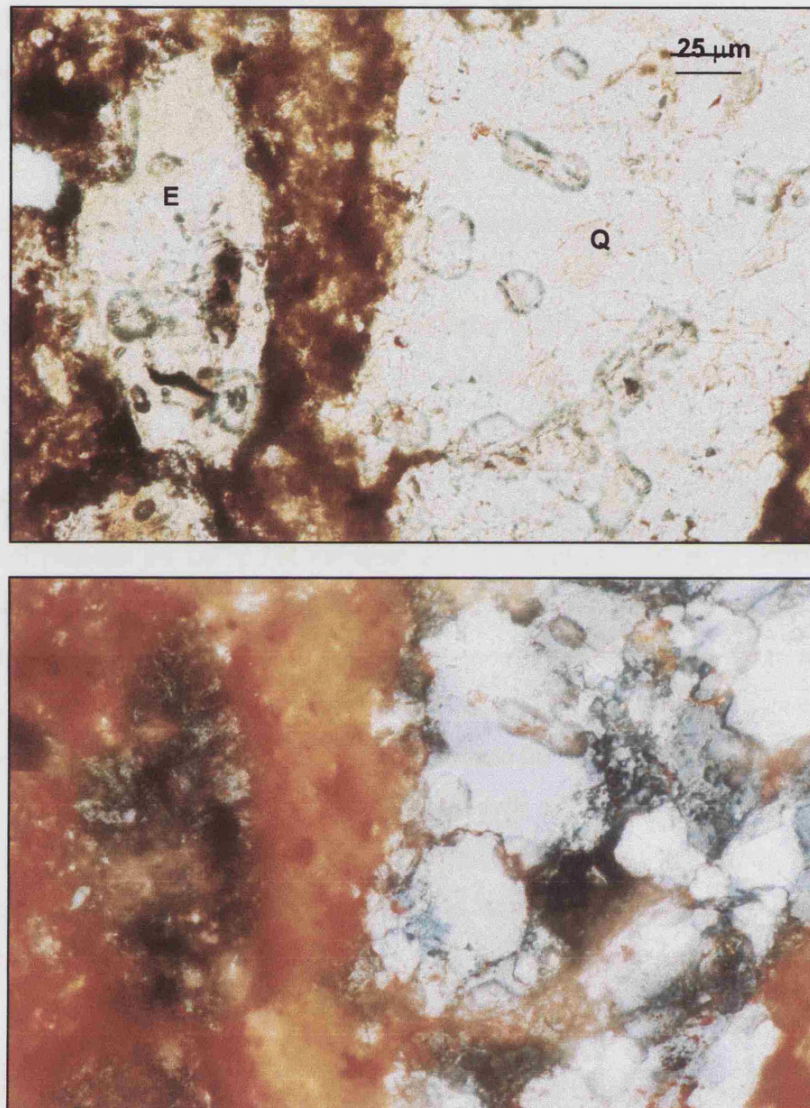


Figura 5.14 Fotografía de lámina delgada de mezcla M2, cocida a 1150 °C, vista con MOP, objetivo de 40 x. Detalle de grano de escoria GICC (E) y de cuarzo (Q). A) nícoles paralelos. B) nícoles cruzados

5.2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio por Microscopía Electrónica de Barrido se ha realizado a las probetas cocidas a 950, 1050 y 1150 °C, tanto de la mezcla M1 como de la mezcla M2. Se ha estudiado la superficie de fractura del interior de las mismas y, en algún caso, esta superficie ha sido rebajada y pulida. La observación con MEB, complementada con el microanálisis por energías dispersivas de Rayos X (EDS), ha permitido identificar las diferentes formas y reconocer minerales. El estudio mediante FEG ha facilitado la observación de morfologías micrométricas, inferiores a 1 μm .

En las Figura 5.15, Figura 5.16 y Figura 5.17, se muestran diferentes microfotografías de las probetas cerámicas cocidas a 950 °C. A esta temperatura, la matriz cerámica de las mezclas M1 y M2 es similar. Presenta un aspecto homogéneo en toda la muestra, textura rugosa, sin señales de fusión incipiente y aún se distinguen en ella las formas de las plaquitas de illita y mica que aparecen sin sinterizar, con huecos entre ellas que generan una porosidad interpartícula, de tal manera que existen muchos poros pequeños e irregulares (Figura 5.15). En diversos puntos, entre los huecos de la matriz cerámica, aparecen agregados microgranulares compuestos por Al, Si, Ca y Mg (Figura 5.17.C), corroborando la presencia de aluminosilicatos cálcicos y magnésicos, que se manifestó en el estudio de las fases minerales de alta temperatura, realizado por Difracción de Rayos X.

Se ven romboedros de dolomita alterados (Figura 5.17.A) que conservan los ángulos y su forma externa, aunque muestran claramente su descomposición por efecto de la temperatura. La superficie de sus caras ya no

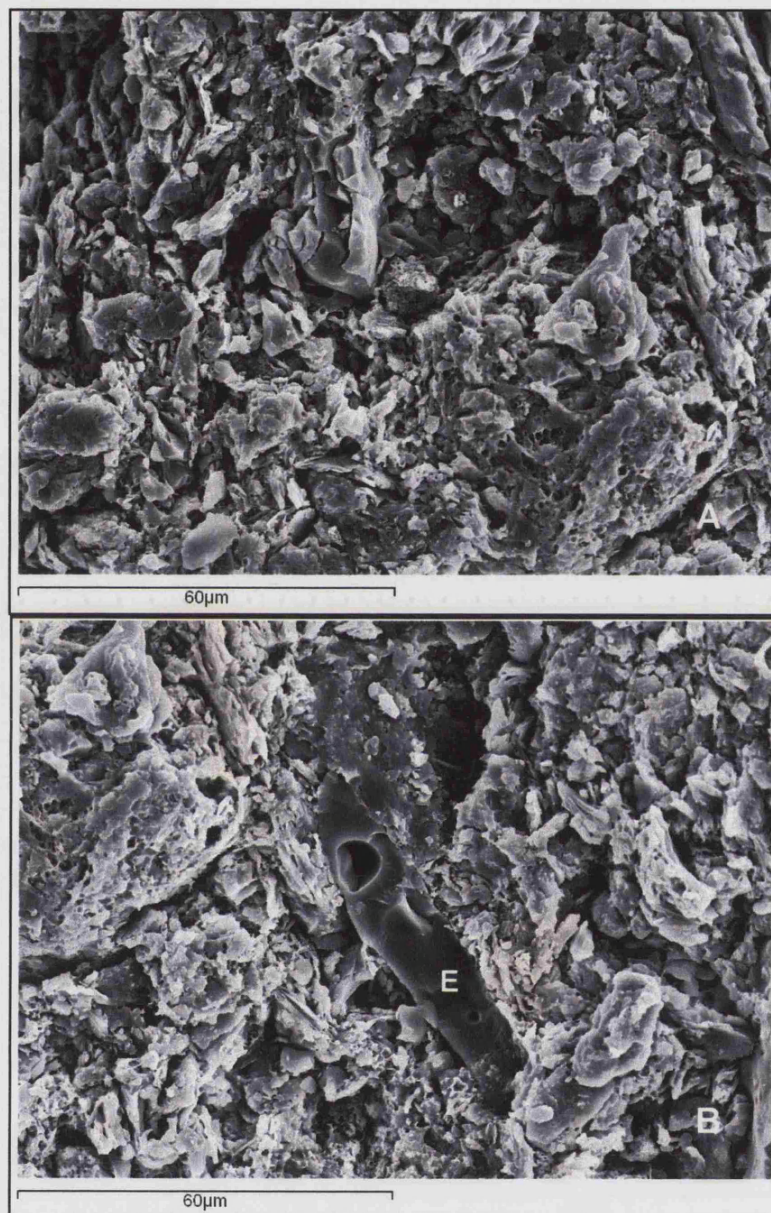


Figura 5.15 Microfotografías de las probetas cerámicas de las mezclas M1 y M2, cocidas a 950 °C (MEB). A) Matriz cerámica de la mezcla M1. B) Matriz cerámica con grano de escoria GICC (E) de la mezcla M2

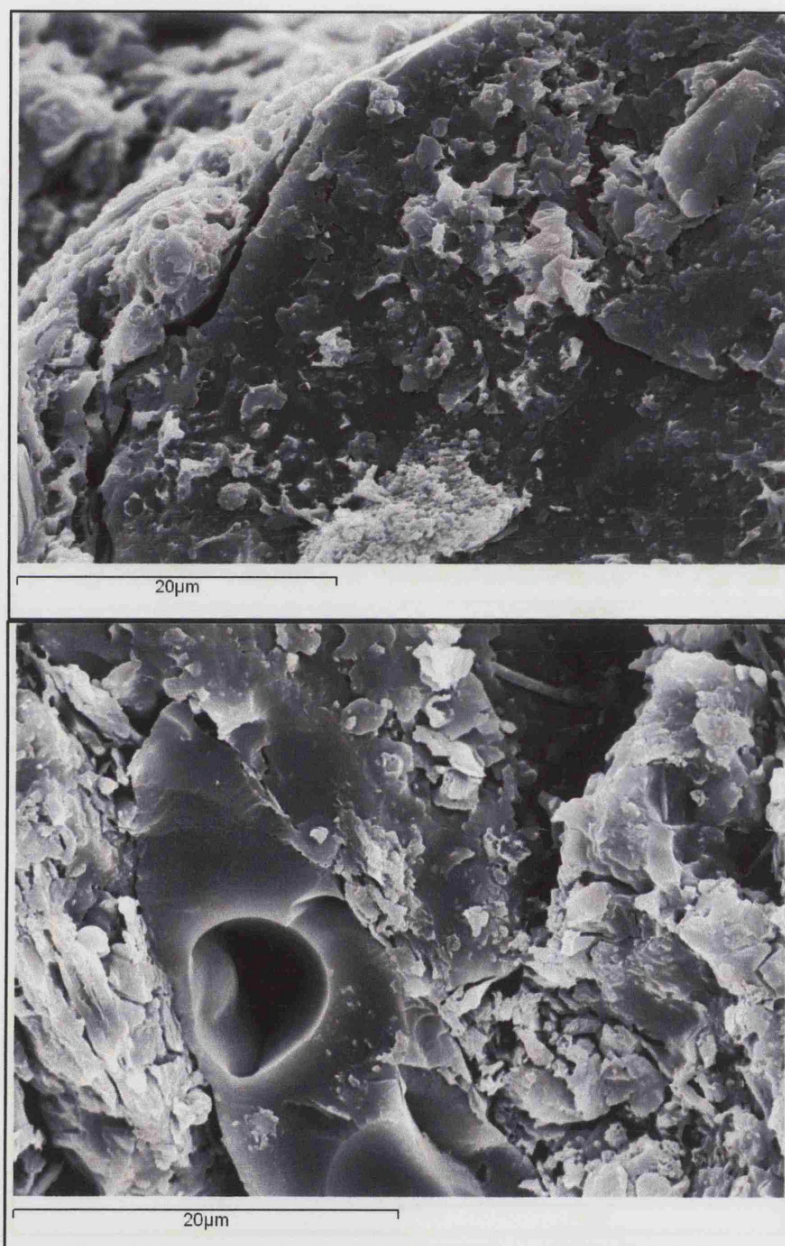


Figura 5.16 Microfotografías de las probetas cerámicas M1 y M2, cocidas a 950 °C (MEB). A) Detalle del contacto de grano de cuarzo con la matriz cerámica, mezcla M1. B) Detalle del contacto de borde de grano de escoria GICC (E) con la matriz cerámica, en mezcla M2.

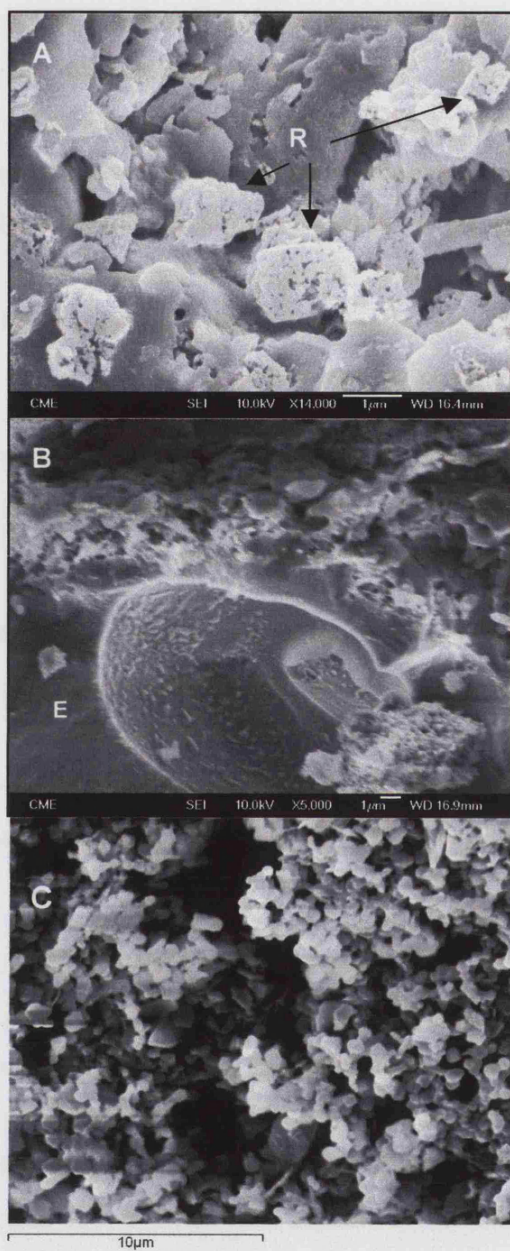


Figura 5.17 Microfotografías de las probetas cerámicas de la mezcla M1 y M2, cocidas a 950 °C (FEG). A) Romboedros de dolomita (R) alterados en matriz cerámica de M1. B) Detalle de poro en un grano de escoria GICC (E) con inicio de desvitrificación C) Aluminosilicatos de Ca y Mg dentro de un poro de la matriz cerámica.

es lisa sino que presenta huecos debidos a la pérdida de CO₂ en la descomposición sufrida durante el calentamiento de la pieza. Estos romboedros tienen un tamaño micrométrico, inferior a las 2 μm, y aparecen dispersos de manera homogénea en la matriz cerámica, de manera similar a como se encontraban en las muestras arcillosas (Arcillas Blancas) en crudo, si bien están en menor cantidad debido a que las mezclas arcillosas (M1 y M2) llevan tan sólo un 20 por ciento de Arcillas Blancas y debido también a que muchos de los romboedros se han destruido.

Tanto los granos de cuarzo (Figura 5.16.A) como los granos de escoria GICC (Figura 5.15.B y Figura 5.16.B) aparecen separados de la matriz cerámica a causa de la retracción de la misma.

Los granos de escoria mantienen la forma original del borde, lo que indica que, a esta temperatura, no han sufrido ningún inicio de fusión en su superficie. Sin embargo, sí se inicia la desvitrificación, tal y como se detectó por DRX, la cual se aprecia por las cristalizaciones incipientes que aparecen en la superficie del interior de los poros de la escoria, a modo de "geodas cerámicas" (Figura 5.17.B).

En las Figura 5.18, Figura 5.19 y Figura 5.20, se muestran varias microfotografías de las probetas cerámicas M1 y M2, cocidas a 1050 °C. Las matrices cerámicas de ambas mezclas son similares, lo que indica que los granos de escoria no influyen, a esta temperatura, en la evolución textural de la probeta cerámica (Figura 5.18). El aspecto de las muestras es homogéneo distinguiéndose, tanto en la mezcla M1 como en la mezcla M2, dos fases diferentes: por un lado, la matriz cerámica parcialmente vitrificada y, por otro lado, agregados microgranulares constituidos por Ca y Mg, los cuales aparecen distribuidos de manera uniforme por toda la muestra. Además de

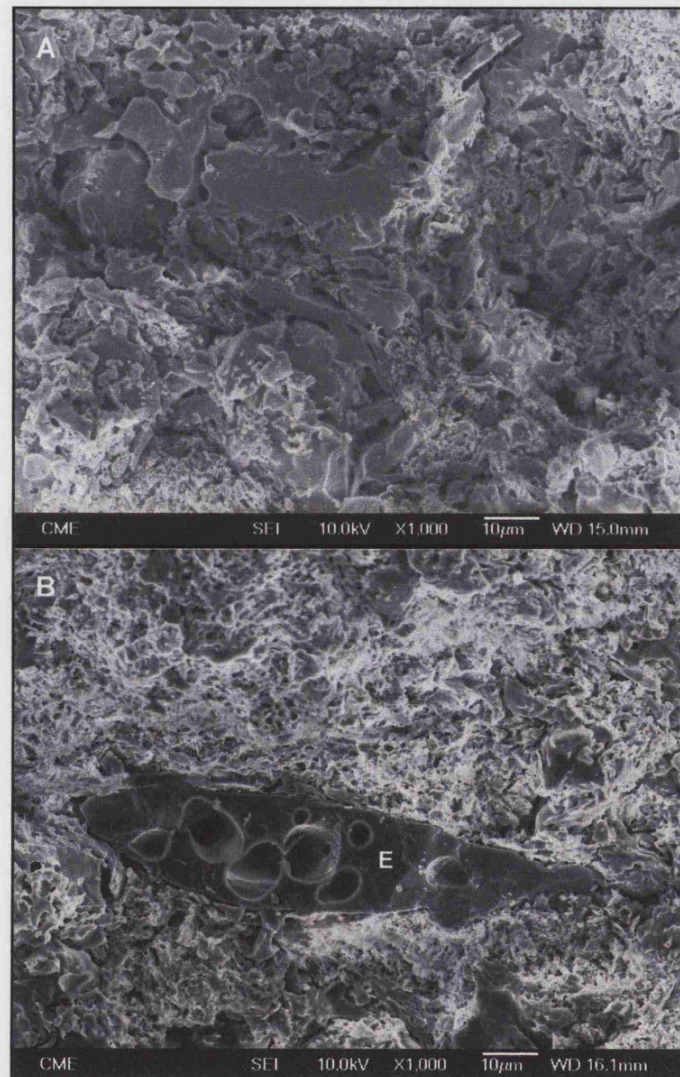


Figura 5.18 Microfotografías de las probetas cerámicas de las mezclas M1 y M2, cocidas a 1050 °C (FEG). A) Matriz cerámica de mezcla M1. B) Grano de escoria GICC (E) en matriz cerámica, en mezcla M2.

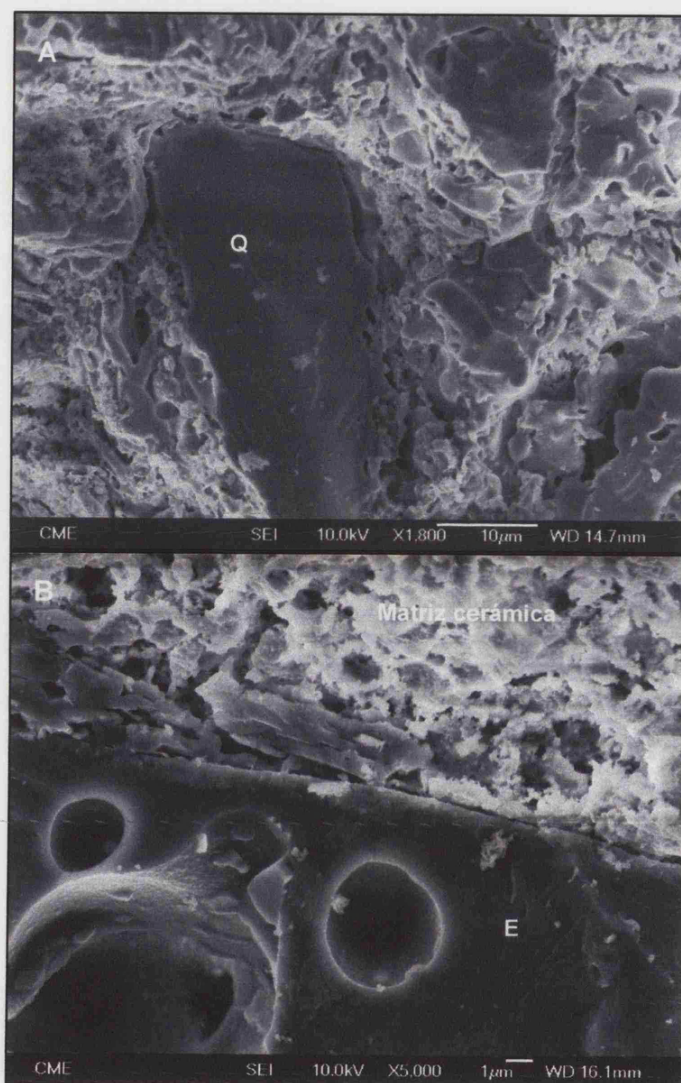


Figura 5.19 Microfotografías de las probetas cerámicas de las mezclas M1 y M2, cocidas a 1050 °C (FEG). A) Grano de cuarzo en matriz cerámica, mezcla M1. B) Detalle de contacto de borde de grano de escoria GICC (E) con matriz cerámica, en mezcla M2.

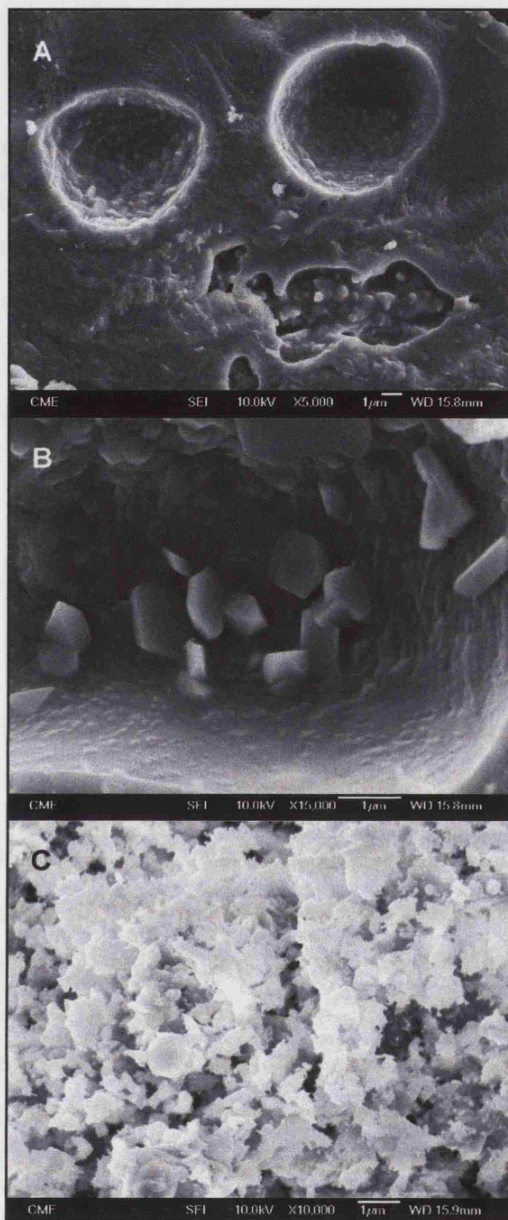


Figura 5.20 Microfotografías de las probetas cerámicas de las mezclas M1 y M2, cocidas a 1050 °C (FEG). A) Detalle de la superficie de un grano de escoria GICC. Desvitrificación en el interior de los poros. B) Detalle de cristales de desvitrificación dentro de un poro de un grano de escoria GICC. C) Aluminosilicatos de Ca y Mg.

estas dos fases, destacan granos de desgrasante, como cuarzo y escoria GICC.

Si comparamos la microtextura de la matriz cocida a 1050 °C, con la de la matriz cocida a 950 °C, vemos que a 1050 °C las partículas presentan una mayor continuidad entre sí, ya no se distinguen tan bien y se aprecia un indicio de fusión. La unión entre partículas indica el inicio de sinterización o vitrificación. También se manifiesta por una diferencia en la porosidad. Se pierde la porosidad interpartícula pero aparecen poros de desgasificación, mayores, redondeados y alargados, que no están interconectados, como ocurría con los poros de las probetas cocidas a 950 °C.

Los agregados microgranulares, analizados con el EDS, presentan composiciones de Al, Si, Ca y Mg por lo que se han asignado a aluminosilicatos de Ca y Mg que dan lugar a cristales globulares como los de la Figura 5.20.C. Estas cristalizaciones aparecen más desarrolladas en las probetas de 1050 °C que en las de 950 °C.

Los granos de desgrasante aparecen separados de la matriz cerámica, al igual que ocurría en las probetas cocidas a 950 °C. En la Figura 5.19.A, se puede observar un grano de cuarzo. Los granos de escoria GICC también aparecen diferenciados de la matriz cerámica (Figura 5.18.B y Figura 5.19.B), si bien en algunos casos, el contacto entre el borde de grano y la matriz es más estrecho (Figura 5.20.B). No obstante, su morfología inicial se mantiene, lo que indica que no han sufrido una fusión. En el interior de los granos de escoria aparecen cristalizaciones más desarrolladas y en mayor cantidad, que en las probetas cocidas a menor temperatura. Estas cristalizaciones son debidas a la desvitrificación de la escoria (Figura 5.20.A y B).

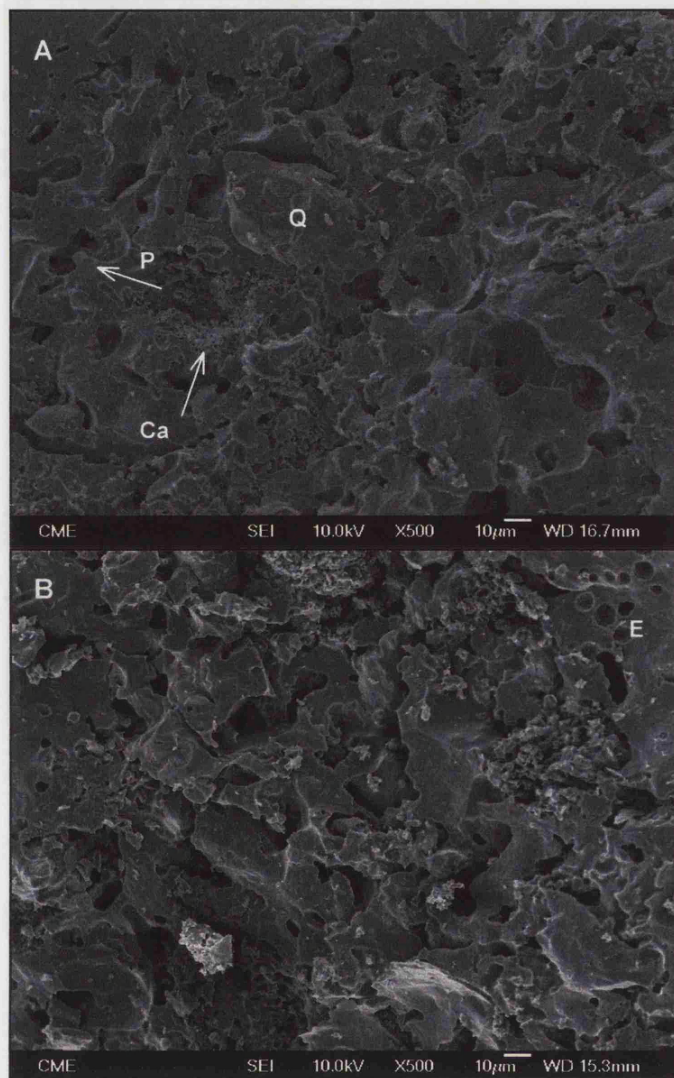


Figura 5.21 Microfotografías de las probetas cerámicas de las mezclas M1 y M2, cocidas a 1150 °C (FEG). A) Aspecto general de la matriz cerámica de la mezcla M1. Núcleos con crecimiento de silicatos de Ca y Mg (Ca). Grano de cuarzo (Q). Poros con cuello de botella (P). B) Aspecto general de la matriz cerámica de la mezcla M2. Núcleos con crecimiento de silicatos de Ca y Mg y grano de escoria GICC (E).

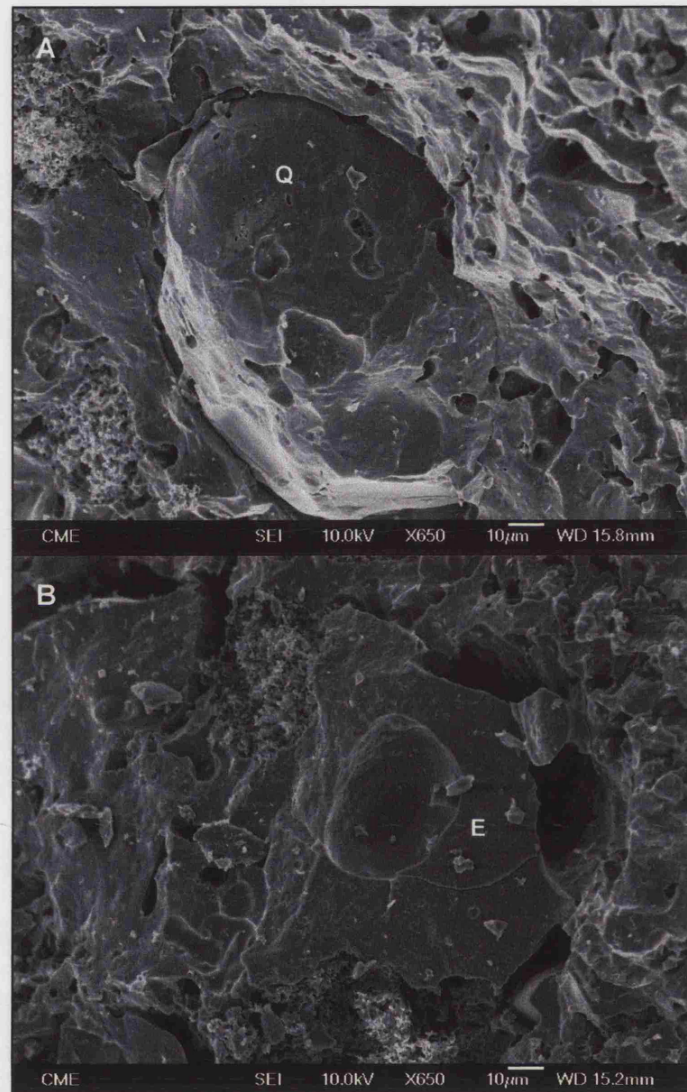


Figura 5.22 Microfotografías de las probetas cerámicas M1 y M2, cocidas a 1150 °C (FEG) A) Detalle del contacto del borde de grano de cuarzo (Q) con la matriz cerámica, mezcla M1 B) Detalle de grano de escoria GICC (E) en matriz cerámica, mezcla M2.

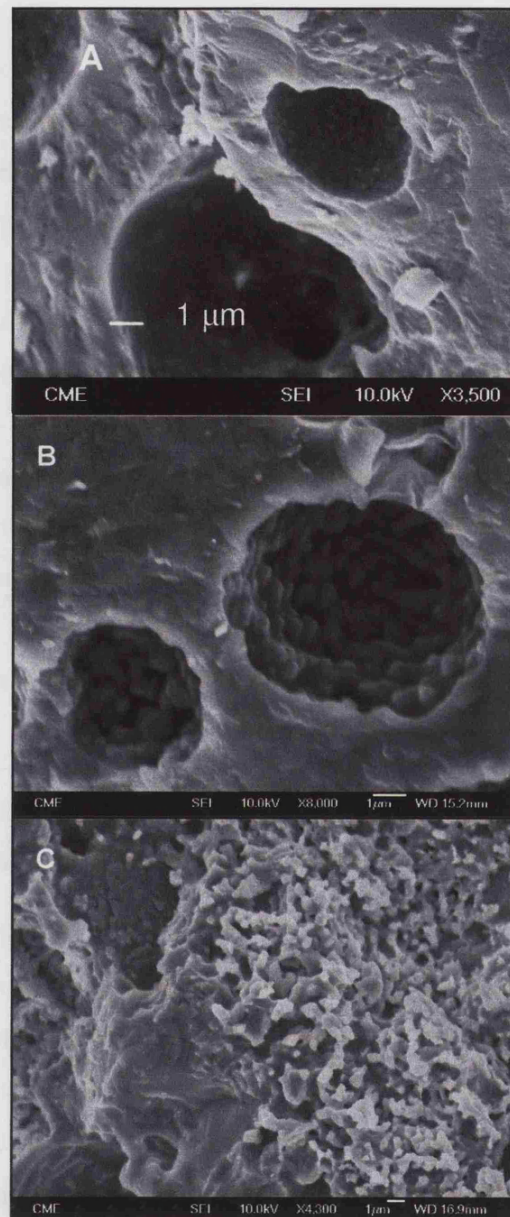


Figura 5.23 Microfotografías de las probetas cerámicas M1 y M2, cocidas a 1150 °C (FEG). A) Matriz cerámica de la mezcla M1, con cristalizaciones en poros ("Geodas cerámicas"). B) Detalle de la superficie de un grano de escoria GICC con desvitrificación en el interior de los poros. C) Detalle de crecimiento de silicatos de Ca y Mg en matriz cerámica, mezcla M1.

En las Figura 5.21, Figura 5.22 y Figura 5.23, se muestran diversas microfotografías de las probetas cocidas a 1150 °C, tanto de la mezcla M1 como de la mezcla M2. A esta temperatura, no se distinguen restos de los minerales arcillosos ni formas de partículas, lo que indica que ha habido sinterización, y éstas se encuentran soldadas unas con otras mostrando una textura vitrificada que forma una masa compacta y uniforme sin la "orientación" que presentaba antes, debida al prensado (Figura 5.21 y Figura 5.22). Se ha desarrollado una porosidad con poros grandes redondeados y alargados, algunos de los cuales están unidos por "cuellos de botella" (Figura 5.21.A). Distribuidas de manera uniforme por la muestra, destacan las cristalizaciones de aluminosilicatos de Ca y Mg, más desarrollados que en las probetas de menor temperatura, y con cristales redondeados lo que indica que comienzan a fundir (Figura 5.21.A y Figura 5.23.C). En los poros de la matriz cerámica se desarrollan cristalizaciones minerales constituyendo lo que se ha denominado "geodas cerámicas" (Figura 5.23.A)

Los granos de cuarzo que se distinguen aparecen tal y como lo hacían a 950 y 1050 °C, separado el borde de grano de la matriz cerámica (Figura 5.21.A y Figura 5.22.A).

Algunos granos de escoria aparecen separados de la matriz cerámica (Figura 5.22.B) y otros no presentan el borde de grano bien definido lo que indica que se han soldado a la matriz cerámica. No obstante, hay que tener en cuenta que a esta temperatura, la vitrificación de la matriz cerámica da lugar a una textura vitrea similar a la de la escoria, razón por la que no se distingue tan bien como antes el contorno de los granos de escoria.

En el interior de los poros de los granos de escoria aparecen cristalizaciones minerales más desarrolladas que en las probetas de menor temperatura (Figura 5.23.B).

5.2.2.4. *Ensayos tecnológicos*

Para determinar las propiedades cerámicas de las probetas cocidas, se ha medido la pérdida por cocción (Ppc), la densidad y la contracción y se han realizado los ensayos de absorción, succión, coeficiente de saturación y resistencia mecánica, descritos en el Apartado 3.4.3.4, del capítulo 3. Los resultados medios obtenidos se relacionan en la Tabla 4.12, para la mezcla M1, y en la Tabla 4.13, para la mezcla M2.

Tª de cocción (°C)	Ppc (%)	Densidad (g/cm³)	Contracción Diametral (%)	Contracción Axial (%)	Succión (g/cm²·min)	Absorción (%)	Coeficiente Saturación	Resistencia a tracción (Mpa)
950	11.4	1.70	0.3	0.4	0.2125	21.06	0.98	5.22
1000	11.5	1.75	1	2.1	0.2333	20.13	0.94	5.35
1050	11.4	1.79	1.6	3.1	0.2530	18.46	0.93	7.51
1100	11.5	1.82	2.3	4	0.2733	15.96	0.89	9.28
1150	11.6	2.07	5.4	9.8	0.0270	6.11	0.65	>12

Tabla 5.8 Resultados medios de los ensayos tecnológicos realizados a las probetas cocidas de la mezcla M1

Tª de cocción (°C)	Ppc (%)	Densidad (g/cm³)	Contracción Diametral (%)	Contracción Axial (%)	Succión (g/cm²·min)	Absorción (%)	Coeficiente Saturación	Resistencia a tracción (Mpa)
950	9.7	1.73	0.2	-1.8	0.2228	18.54	0.98	4.80
1000	9.8	1.74	0.5	-1.6	0.2402	17.66	0.94	5.21
1050	9.9	1.75	0.7	-1.5	0.2653	16.76	0.93	7.42
1100	9.9	1.78	1	-0.4	0.2890	14.89	0.88	9.19
1150	10	1.93	3.5	2.9	0.0174	6.64	0.65	>12

Tabla 5.9 Resultados medios de los ensayos tecnológicos realizados a las probetas cocidas de la mezcla M2

Se observa, para ambas mezclas, que la pérdida por cocción apenas varía con la temperatura, lo que indica que la pérdida de masa importante se produce antes de los 950°C y corresponde a la desoxidrilación de las arcillas y descomposición de carbonatos. Si comparamos la pérdida por cocción de cada una de las mezclas (Figura 5.24), es menor en la mezcla M2 ya que ésta contiene un 15% de escoria con lo cual se disminuye la proporción de arcillas y carbonatos y, como consecuencia, la pérdida por cocción.

La densidad de las piezas cerámicas aumenta con el incremento de la temperatura a consecuencia principalmente de la disminución del volumen por la contracción sufrida durante el proceso de cocción. Sin embargo, este aumento es más acusado en la mezcla M1 que en la M2, como se puede observar en la Figura 5.24.B.

Si comparamos las densidades de una mezcla y otra se observa que, a 950 °C, la mezcla M2 tienen valores de densidad ligeramente superiores que los de la mezcla M1, pero a partir de 1000 °C la M1 presenta una densidad mayor que la M2 y a medida que se va incrementando la temperatura, esta diferencia entre densidades es mayor.

Tanto la contracción diametral como la contracción axial, aumentan con la temperatura, como es lógico. Si comparamos en las gráficas las dos mezclas (Figura 5.24.C y D) se observa cómo la escoria mejora notablemente los valores de contracción diametral y axial en todas las temperaturas ensayadas.

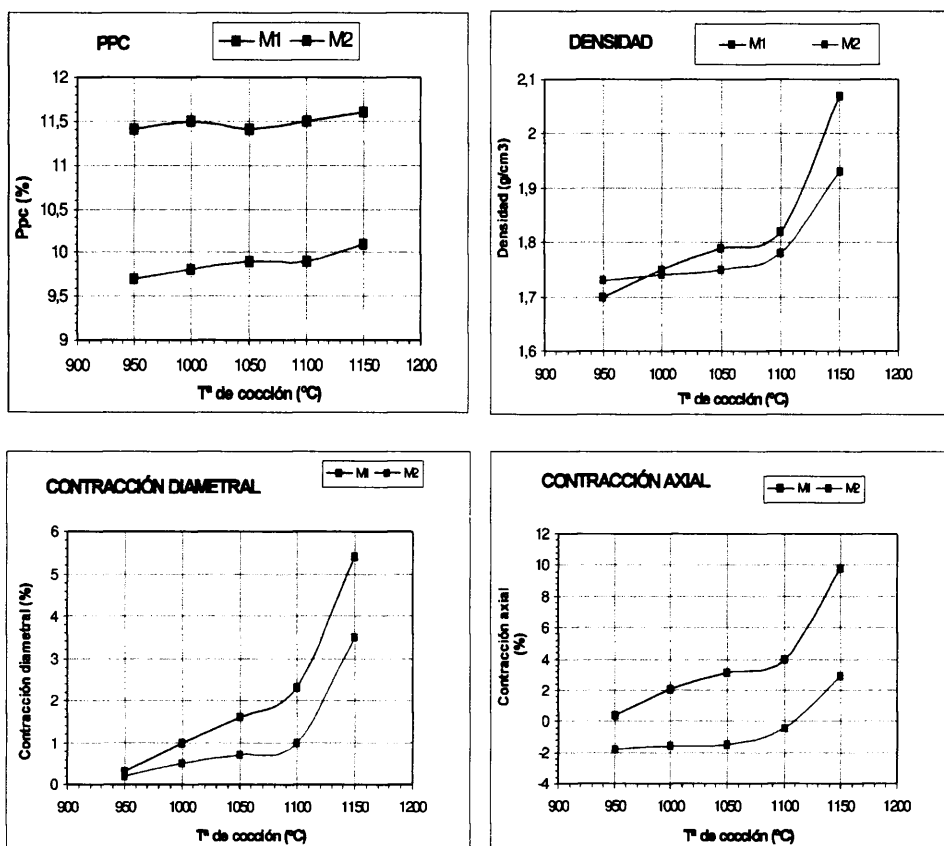


Figura 5.24 Evolución de las propiedades de las mezclas M1 y M2 con la temperatura. A) Pérdida por cocción (Ppc). B) Densidad. C) Contracción diametral. D) Contracción axial.

En el caso de la mezcla M1, la contracción diametral oscila entre un 0.3 %, a 950 °C, y un 5.4 % a 1150 °C. Esto es, presenta unos valores aceptables (alrededor del 2 %) hasta los 1100 °C, a partir de los cuales se eleva. La contracción axial, supera el 2 % a partir de los 1050 °C alcanzando un 9.8% a 1150 °C.

En el caso de la mezcla M2, la contracción diametral oscila entre un 0.2 y un 3.5 %, siendo valores muy aceptables hasta los 1100 °C con un 1 %. La contracción axial presenta un valor de 2.9 % a 1150 °C no habiendo

contracción en el resto de temperaturas sino al contrario, expansión de las piezas.

Si comparamos ambas contracciones para cada temperatura, se observa que, en el caso de la mezcla M1, la contracción diametral es menor, del orden de la mitad, que la contracción axial, mientras que, en el caso de la mezcla M2, la contracción diametral es mayor que la contracción axial, al contrario de lo que ocurría en la mezcla M1.

Los valores de absorción de agua están relacionados con la mineralogía de la pieza así como con su textura, en cuanto a porosidad e interrelación de los granos minerales con la matriz cerámica. La absorción de agua es un indicador de la porosidad abierta de la pieza, por lo que cuanto más elevado es su valor, mayor se considera su porosidad. Generalmente, el aporte de materiales desgrasantes a una pieza aumenta la absorción. En nuestro caso, los resultados obtenidos indican una absorción elevada (superior al 8 %) en ambas mezclas a causa del contenido en carbonatos (Figura 5.25.A). Sin embargo, hay que destacar que la mezcla con escoria (M2) presenta valores menores que la mezcla sin escoria (M1). Esto indica que la escoria disminuye la absorción de la pieza, al contrario de lo que ocurre con otros materiales desgrasantes, como la arena de cuarzo (Barba, 2000), que actúan aumentando este parámetro lo cual es una ventaja, puesto que cuanto más bajo sea este valor, menos problemas de heladicidad va a tener la pieza.

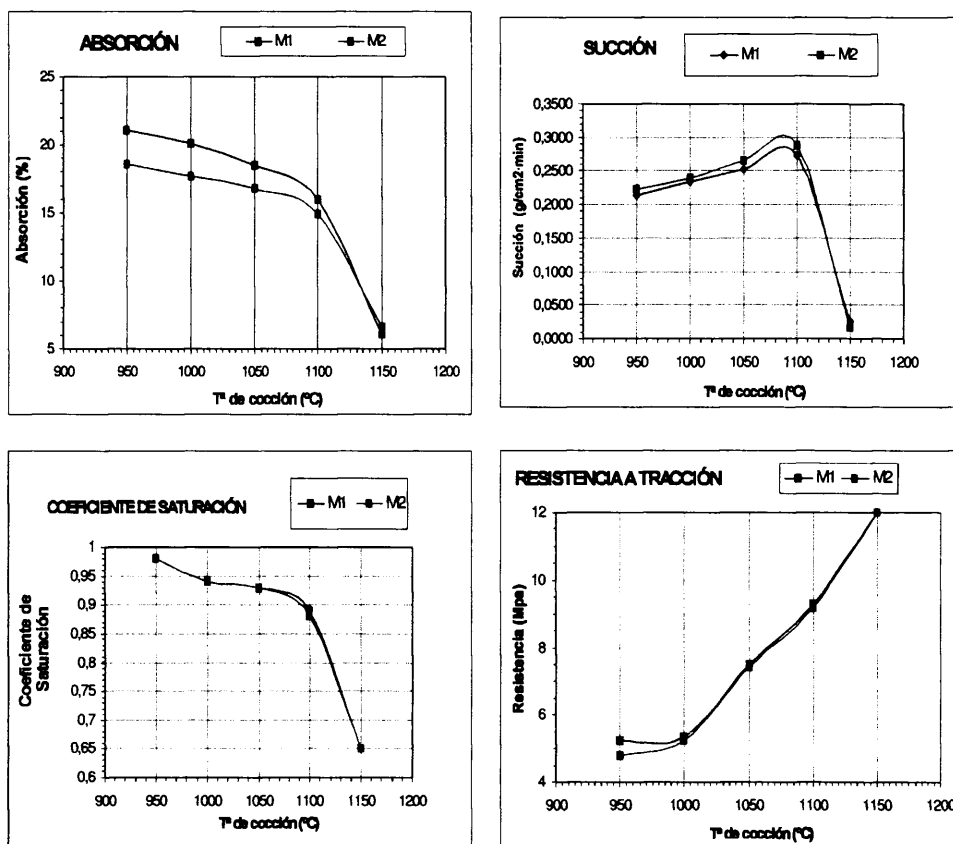


Figura 5.25 Evolución de las propiedades de las mezclas M1 y M2 con la temperatura. A) Absorción de agua. B) Succión. C) Coeficiente de Saturación. D) Resistencia mecánica a tracción (Ensayo Brasileño).

En cuanto a los valores de succión (Figura 5.25.B) las dos mezclas presentan una evolución de la succión similar y los valores que presentan son muy parecidos. Todos los valores están por debajo del $0.4 \text{ g/cm}^2\cdot\text{min}$, lo cual indica una buena resistencia a la helada.

El coeficiente de saturación desciende conforme aumenta la temperatura y es similar en ambas mezclas (Figura 5.25.C). Esta disminución del valor del coeficiente de saturación con el incremento de temperatura se debe a que la porosidad abierta disminuye. Cuanto más bajo es este valor,

mejor comportamiento cerámico presenta la muestra y tiene más probabilidades de presentar una buena resistencia a la helada (García Verduch, 1997). Los valores de la mezcla con escoria (M2) y los de la mezcla sin escoria (M1) son prácticamente iguales y varían de forma paralela con la temperatura, lo que indica que la escoria no influye en este parámetro.

En cuanto a los valores de resistencia mecánica a tracción son muy similares en ambas mezclas (Figura 5.25.C) estando todos dentro de norma, el aumento de la resistencia mecánica está vinculado a la pasta cerámica ya que la escoria no lo modifica. Los valores de resistencia aumentan con la temperatura de cocción y en las piezas cocidas a 1050 °C o más, estos valores se consideran muy elevados para un material cerámico indicando que se trata de un material muy resistente desde el punto de vista mecánico. A partir de 1150 °C las probetas no pudieron romperse con la prensa utilizada ya que requerían una carga mayor por lo que su resistencia no se pudo cuantificar, si bien se puede decir que es superior a 12 Mpa. Un desgrasante convencional como la arena de cuarzo, tiende a disminuir la resistencia mecánica tanto en seco como en cocido (Barba, 2000), sin embargo, la escoria no disminuye este valor sino que lo mantiene.

6. DISCUSIÓN

En este capítulo se interpretan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de la investigación presente, dividiéndose en tres apartados: los dos primeros tratan las materias primas arcillosas de Santa Cruz de Mudela y la escoria GICC de Puertollano. El tercer apartado hace referencia a los materiales cerámicos elaborados con dichas materias primas, abordando la influencia de la escoria en el comportamiento cerámico de las arcillas, así como el comportamiento térmico de la escoria dentro del conjunto cerámico.

6.1. *ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA*

De los resultados expuestos en anteriores capítulos, se aprecia que los materiales arcillosos de Santa Cruz de Mudela están constituidos por dos paquetes de materiales que se han diferenciado por la presencia de carbonatos. Así tenemos, de techo a muro, un paquete de materiales arcillosos con carbonatos y otro con materiales arcillosos ricos en aluminio, sin carbonatos. Además de la presencia de carbonatos, se diferencian en su mineralogía y propiedades cerámicas y se han denominado, en este trabajo, "Arcillas Blancas" y "Arcillas Rojas", respectivamente, haciendo referencia a su color de visu y de cocción.

Las "Arcillas Blancas" constituyen el paquete superior, y se disponen en estratos horizontales, con una potencia media de 10 m. Se caracterizan por la presencia de carbonatos, granulometría fina, elevada plasticidad y color blanquecino, como se puede ver en una fotografía de la cantera (Figura 4.2).

Las "Arcillas Rojas" constituyen el paquete inferior, están dispuestas igualmente en estratos horizontales, concordantes con los de la unidad



superior y se caracterizan por carecer de carbonatos, por su elevado contenido en aluminio, color anaranjado y ser menos plásticas y más refractarias que las anteriores.

Dentro de cada una de estas unidades se han distinguido dos subniveles. En los materiales carbonatados (Arcillas Blancas) esta diferenciación se ha hecho en función del tipo de carbonato presente, composición química, cantidad de cuarzo y filosilicatos, el color y el comportamiento cerámico, diferenciándose los niveles N1 y N2, de techo a muro. Dentro de la unidad de materiales aluminicos (Arcillas Rojas) se han distinguido también dos niveles en función de su composición química, color, textura y comportamiento cerámico, denominándose niveles N3 y N4.

En base a los resultados obtenidos de la testificación de los sondeos, se puede resumir que la secuencia sedimentaria (Figura 4.4) está constituida por un material de cobertera, con una potencia comprendida entre 0.5 y 1 m que, puesto que no tiene aplicación cerámica, no se estudia en este trabajo. A continuación de esta cobertera se encuentran los paquetes de materiales arcillosos anteriormente descritos y, en la base de la secuencia, entre 20 y 25 m de profundidad, se encuentra un material arcilloso-pizarroso de color gris azulado, poco compactado, constituido fundamentalmente por cuarzo, clorita, mica y caolinita, el cual se ha denominado en este trabajo "Pizarras Azules".

En conjunto, la secuencia completa está constituida por un paquete de materiales arcillosos con una potencia de 25 m hasta llegar a las Pizarras Azules. Con este dato se confirman las estimaciones de espesores de 20 m de arcillas indicadas en la bibliografía (IGME, 1976). Las Pizarras Azules son la alteración de unas pizarras, que no afloran en los alrededores de la cantera, y que podrían corresponder con las denominadas "Pizarras de La Corredera" descritas en la memoria de la Hoja 386 de Santa Cruz de Mudela (IGME,

1998). La alteración de estas pizarras ha dado lugar a materiales arcillosos de componente íltico-caolínico, que son las arcillas que constituyen parte de la secuencia estratigráfica, que en bibliografía están descritas como "arcillas de alteración" (IGME, 1976) y que, en este trabajo, constituirían el material que hemos denominado "Arcillas Rojas". Sobre estas arcillas aparecen, en contacto concordante, las "Arcillas Blancas", las cuales se han correlacionado con las arcillas miocenas definidas como arcillas de depósitos lutíticos en la bibliografía (IGME, 1976).

La testificación de los sondeos, así como los análisis de Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Análisis Térmico-diferencial y Termogravimétrico y Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión son coherentes entre sí y nos han permitido diferenciar, desde el punto de vista mineralógico, cuatro materiales arcillosos que coinciden con los niveles sedimentarios que se distinguen, por tonalidades, en el frente de cantera y que se han denominado N1, N2, N3 y N4.

Los resultados de los ensayos tecnológicos realizados a cada uno de estos materiales arcillosos han revelado que cada uno presenta propiedades tecnológicas diferentes, acordes con su mineralogía. Por sus características mineralógicas, químicas y texturales, estos materiales arcillosos se clasifican, desde el punto de vista cerámico, como "Arcillas Comunes", también conocidas como "Arcillas Cerámicas" o "de Ladrillería", que son las destinadas a la producción de Cerámica Estructural (González Díez, 2003).

A continuación se resumen las principales características, mineralógicas y tecnológicas, de cada uno de los tipos de materiales arcillosos (Tabla 6.1).

Material arcilloso	Nivel	Color	Mineralogía (%)	Composición química (%)	Granulometría (%)	Plasticidad (%)
Arcillas Blancas	N1	Blanco Beige	Dolomita: 60 Calcita: 10 Quarzo: 5 Illita: 14 Caolinita: <3 Esmectita: <3 Palygorskita: <3	SiO ₂ = 23.81 Al ₂ O ₃ = 9.81 CaO = 17.86 K ₂ O = 1.66 MgO = 12.01 Fe ₂ O ₃ = 3.4 Ppc = 29.96	Arena: 1 Limo grueso: 3 Limo fino-medio: 29 Arcilla: 67	LL: 74 LP: 26.7 I.P.: 47.3
	N2	Verde claro	Dolomita: 35 Quarzo: 15 Feldespato: 5 Illita: 30 Caolinita: 10 Esmectita: 5 Palygorskita: <3	SiO ₂ = 40.53 Al ₂ O ₃ = 17.89 CaO = 6.66 K ₂ O = 3.23 MgO = 5.51 Fe ₂ O ₃ = 6.87 Ppc = 17.23	Arena: 1 Limo grueso: 4 Limo fino-medio: 49 Arcilla: 46	LL: 62.6 LP: 30 I.P.: 32.6
Arcillas Rojas	N3	Naranja	Quarzo: 40 Feldespato: 5 Illita: 44 Caolinita: 10 Esmectita: <3 Hematites: <3	SiO ₂ = 50.98 Al ₂ O ₃ = 22.42 CaO = 1.53 K ₂ O = 3.05 MgO = 1.54 Fe ₂ O ₃ = 8.62 Ppc = 9.52	Arena: 14.5 Limo grueso: 8.5 Limo fino-medio: 37 Arcilla: 40	LL: 38 LP: 17.85 I.P.: 20.15
	N4	Rojo	Quarzo: 35 Feldespato: 5 Illita: 45 Caolinita: 15 Hematites: <5 Clorita (ocasional)	SiO ₂ = 50.63 Al ₂ O ₃ = 24.88 CaO = 0.57 K ₂ O = 3.14 MgO = 0.73 Fe ₂ O ₃ = 9.84 Ppc = 7.41	Arena: 18 Limo grueso: 12 Limo fino-medio: 35 Arcilla: 35	LL: 29.8 LP: 14.7 I.P.: 15.1

Tabla 6.1. Resumen de las principales características de cada uno de los niveles sedimentarios de la cantera del Salobral, tomando como referencia las muestras de los acopios. La composición mineral es una estimación realizada a partir de poderes reflectantes. Para la composición química se han seleccionado tan sólo los elementos más representativos. Ppc: pérdida por calcinación.. LL: Límite Líquido; LP: Límite Plástico; I.P: Índice de Plasticidad;

En conjunto, toda la serie sedimentaria se caracteriza, desde el punto de vista mineralógico, por la presencia de cuarzo y filosilicatos (illita y caolinita). Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre los niveles superiores (N1 y N2) y los inferiores (N3 y N4) que es la presencia de carbonatos: calcita y dolomita. Además, en las Arcillas Blancas hay esmectita y palygorskita, mientras que en las Arcillas Rojas no, pero tienen hematites y, ocasionalmente, clorita. Éstos desaparecen a una profundidad aproximada de 10 m, si bien ésta varía según el punto de la cantera donde nos encontremos. Esta "línea divisoria", evidenciada por la Difracción de Rayos X (Figura 4.5), se corrobora en los análisis químicos en los cuales, a partir de los diez metros, disminuye el contenido en óxidos de Ca y Mg, así como el valor de la pérdida por calcinación (Tabla 4.1).

Así pues, distinguimos los dos paquetes de arcillas en función de los siguientes criterios: estratigráfico, color, mineralogía (presencia de carbonato y palygorskita), plasticidad y granulometría. Se trata de un criterio cerámico puesto que todos estos factores son determinantes en el comportamiento cerámico de un material arcilloso.

La mineralogía de las Arcillas Blancas se puede resumir en que tienen un elevado contenido en carbonato, que puede alcanzar hasta un 50 %, cuarzo y filosilicatos entre los que predomina la illita, con un contenido del 70 %, siendo el resto caolinita, esmectita y palygorskita. También puede haber plagioclasa y óxidos de hierro (hematites), de titanio (rutilo) y manganeso (pirolusita). La diferencia entre los niveles N1 y N2 la marcan los carbonatos, ya que en el nivel N1 hay tanto calcita como dolomita, mientras que en el N2 sólo hay dolomita. Por la cantidad de carbonatos que contienen, pueden considerarse, desde el punto de vista petrográfico, como margas.

La mineralogía de las Arcillas Rojas está constituida en su mayor parte por cuarzo, filosilicatos, feldespatos y, como mineral minoritario, hematites; dentro de los minerales de la arcilla predomina la illita y, en menor cantidad, caolinita, con presencia ocasional de esmectita en nivel N3 y clorita, en nivel N4. Los filosilicatos aparecen en mayor proporción y presentan mayor cristalinidad que en las Arcillas Blancas. Se pueden considerar, por tanto, arcillas íltico-caoliníticas.

Mineralogía de Arcillas Blancas y Rojas

Todas las técnicas de caracterización (Difracción de Rayos X, Análisis Químico, Análisis Termodiferencial y Termogravimétrico) corroboran la mineralogía de los materiales arcillosos. A continuación se discuten los resultados de la caracterización mineralógica de todos los niveles de la serie.

Los filosilicatos que componen los materiales arcillosos estudiados son illita, esmectita, caolinita y palygorskita. En la Tabla 6.2 y Tabla 6.3 se muestran las medias de las fórmulas estructurales, calculadas a partir de los análisis químicos puntuales obtenidos con Microscopía Electrónica de Transmisión, de los mismos. La Tabla 6.2 corresponde a los minerales de las Arcillas Blancas y la Tabla 6.3 a los de las Arcillas Rojas.

Las illitas presentan aspecto de placas y su fórmula estructural (Tabla 6.2 y Tabla 6.3) revela que tienen carga tetraédrica. Se encuentra tanto en las Arcillas Blancas como en las Rojas, siendo el filosilicato más abundante dentro de la fracción arcilla, del orden del 70 %. En los niveles superiores de la serie (N1 y N2) está en menor cantidad, entre un 14 y un 30 %, mientras que en los niveles inferiores constituye un porcentaje mayor de la muestra, alrededor del 50 %. Conforme aumenta la profundidad, sus reflexiones, en los análisis de difracción, se definen mejor y tienen mayor intensidad (Figuras 4.5 y 4.20-

4.23), lo que se interpreta como que es una fase intermedia, más próxima a mica que en niveles superiores. Este dato se confirma con los análisis puntuales realizados con Microscopía Electrónica de Barrido, ya que la fórmula estructural obtenida para este mineral, en los niveles más profundos, tiene más K y mayor carga, indicando una degradación menor. En los análisis termogravimétricos, la presencia de illita, se manifiesta con una pérdida de masa paulatina hasta los 900 °C y con un pico exotérmico a 950 °C (Figura 4.24 y 4.25).

Minerales	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares			Cargas	
	Si-t	Al-t	S tet	Al-o	Fe	Mg	Ti	S oct	Ca	K	Na	CO	CL
Illita	6.43	1.57	8	3.12	0.48	0.62	0.03	4.24	0.04	1.06	0.3	0.12	1.44
Beidellita	7.13	0.87	8	3.07	0.53	0.62	0.01	4.23	0.06	0.54	0.13	0.07	0.79
Caolinita	4	0	4	3.72	0.15	0.04	0	3.91	0.04	0.01	0.17	-0.31	0.26
Palygorskita	7.59	0.41	8	1.56	0.71	1.59	0	3.86	0.08	0.15	0.12	-0.01	0.42

Tabla 6.2. Fórmulas estructurales medias calculadas a partir de los análisis químicos puntuales obtenidos con TEM, de diversas muestras de Arcillas Blancas. S tet: Suma de cationes tetraédricos; S oct: suma de cationes octaédricos; CO: Carga octaédrica; CL: carga laminar.

Minerales	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares			Cargas	
	Si-t	Al-t	S tet	Al-o	Fe	Mg	Ti	S oct	Ca	K	Na	CO	CL
Illita	6.22	1.78	8	3.86	0.22	0.07	0	4.15	0.04	0.77	0.54	0.39	1.39
Beidellita	6.55	1.45	8	3.77	0.33	0.25	0.01	4.29	0.04	0.45	0.22	0.70	0.76
Caolinita	3.88	0.12	4	3.63	0.12	0.04	0	3.78	0.03	0.42	0.32	-0.68	0.80

Tabla 6.3. Fórmulas estructurales medias calculadas a partir de los análisis químicos puntuales obtenidos con TEM, de diversas muestras de Arcillas Rojas. S tet: Suma de cationes tetraédricos; S oct: suma de cationes octaédricos; CO: Carga octaédrica; CL: carga laminar.

En cuanto a las esmectitas, las encontramos en los tres niveles superiores (N1, N2 y N3). Tienen aspecto de plaquitas y recuerdan el aspecto de las illitas, vistas con el Microscopio Electrónico de Transmisión; sin embargo, tienen la superficie ligeramente picoteada y su fórmula estructural es la de esmectita (beidellita) puesto que tiene una carga muy baja (tetraédrica) y poca cantidad de K (Tabla 6.2 y Tabla 6.3). Su presencia se corrobora con los análisis de difracción (Figura 4.20 y 4.21) y, de manera indirecta, en las propiedades de estas arcillas que presentan una elevada plasticidad y una granulometría muy fina, con un tamaño de partícula inferior a 2 μm del 70 % en peso.

Las fórmulas estructurales de las beidellitas e illitas se han representado en diagramas binarios (Figura 6.1) y en el propuesto por Velde (1985) (Figura 6.2). En estos diagramas se relaciona la carga laminar, en el eje de abscisas, con la suma de cationes octaédricos, en el eje de ordenadas. También se han representado, como patrón, un análisis de beidellita, montmorillonita y mica tomado de la bibliografía (Newman, 1987). De la observación de estos diagramas, se deduce que para las Arcillas Blancas existe una dispersión de las muestras, que va desde la zona de beidellitas puras hasta la de moscovita, independientemente de la profundidad a la que aparezcan. Esto indica que tenemos el mismo grado de evolución de micas a esmectitas a lo largo de los niveles N1 y N2. Sin embargo, en el caso de las Arcillas Rojas, la carga de la lámina de las partículas analizadas varía con la profundidad en la que se sitúa la muestra, siendo las partículas más micáceas conforme aumenta la profundidad (nivel N4) y más esmectíticas en el nivel N3. Las muestras correspondientes al nivel N3 quedan separadas de las muestras del nivel N4, dando lugar, en el diagrama, a dos áreas, de manera contraria a lo que ocurre con las Arcillas Blancas.

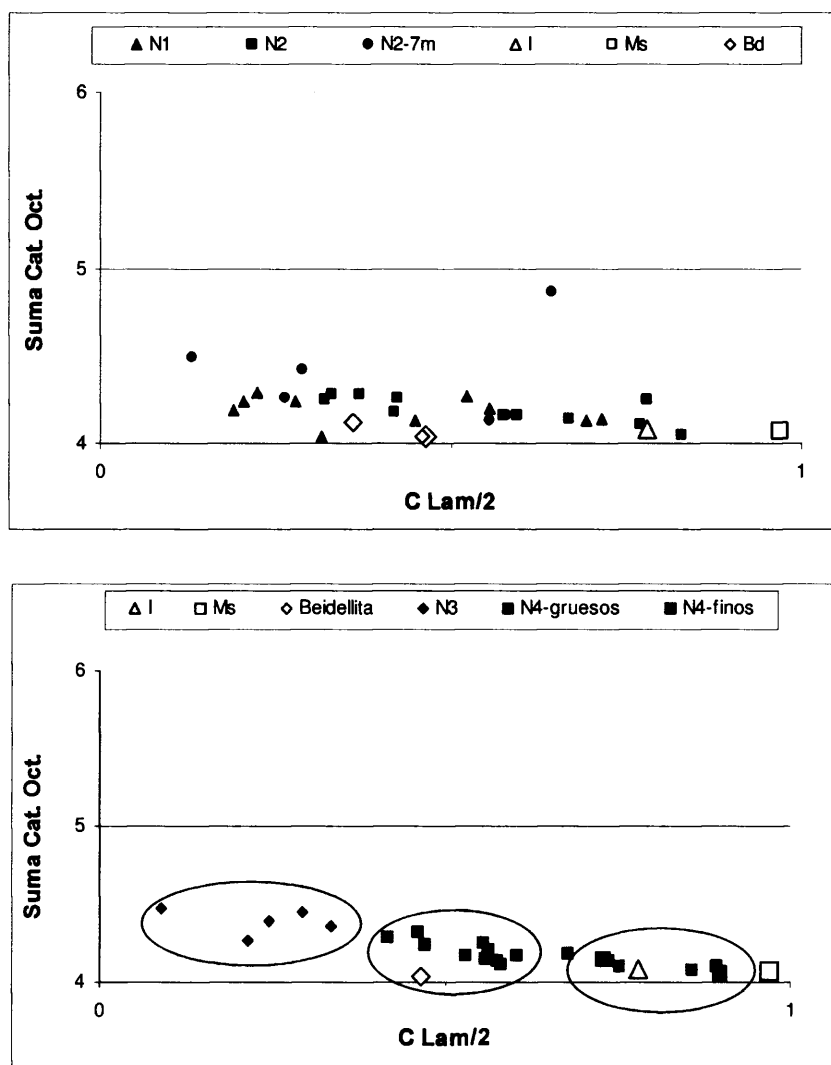


Figura 6.1 Representación de los minerales T:O:T de las Arcillas Blancas (N1 y N2), en el diagrama superior, y de las Arcillas Rojas (N3 y N4), en el diagrama inferior. $C \text{ Lam}/2$: Media carga laminar. Suma Cat. Oct. Suma de cationes octaédricos. I: illita. Ms: moscovita. Bd: beidellita.

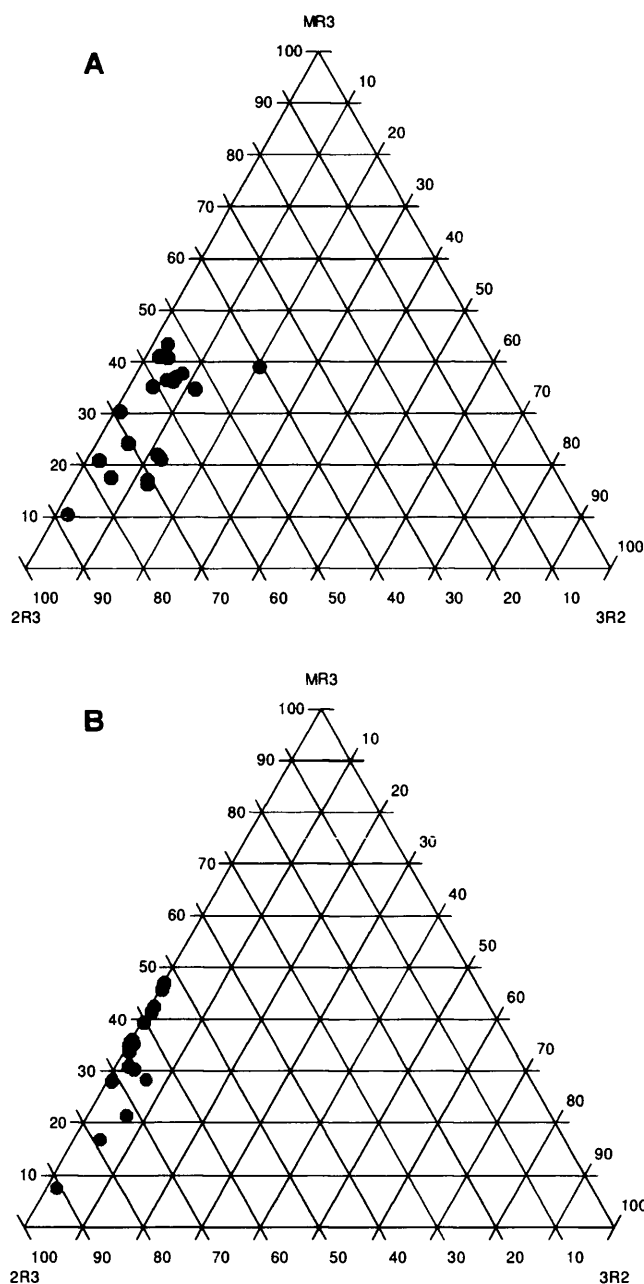


Figura 6.2 Diagrama propuesto por Velde (1985). $MR3$: $Na+K+(Ca*2)$. $2R^3$: $(Al\ oct + Fe^3)/2$. $3R^2$: $(Mg*Fe^2)/3$. A) Proyección de los análisis de las Arcillas Blancas. Azul: nivel N1. Verde: nivel N2. B) Proyección de los análisis de las Arcillas Rojas. Naranja: nivel N3. Rojo: nivel N4

En los diagramas propuestos por Velde (Figura 6.2), nuevamente, se pone de manifiesto el carácter dioctaédrico de las arcillas y quedan proyectadas tanto en el campo de la beidellita como en el de la illita. Si comparamos el diagrama de Arcillas Blancas con el de Arcillas Rojas, las primeras se distribuyen de una manera uniforme independientemente de la profundidad, mientras que las Arcillas Rojas están bien diferenciadas, siendo más esmectítico el nivel N3 y más illítico el nivel N4, tal y como ocurría en los diagramas binarios.

Las variaciones composicionales que presentan los filosilicatos encontrados en las Arcillas Blancas indican que hay una relación genética entre ellos. Se puede afirmar que existe una evolución desde los términos micáceos a los esmectíticos. Las beidellitas tienen mucho potasio, una morfología muy similar a la de las micas, con las que se confunden en MEB, carga tetraédrica como las moscovitas y, además, forman una serie composicional continua, la cual se pone de manifiesto, claramente, en los diagramas binarios (ver Figura 6.1.A y 6.2.A). Por lo tanto, éstas parece que proceden de la alteración de las micas, siguiendo la siguiente evolución: moscovita, illita, beidellita.

Así pues, se puede interpretar como que las micas procedentes de la alteración de las pizarras ordovícicas, se han alterado, tanto en el área fuente como en la cuenca de sedimentación. En principio tiene lugar una oxidación del Fe^{2+} octaédrico, pasando a Fe^{3+} , lo que da lugar a una descompensación de carga que provoca la salida del K interlaminar (Wilson, 1999). Así, han ido derivando a illitas (con contenidos en K de 1.5 y cargas de 1.5) y, por último, a beidellitas (con contenidos en K de 1, aproximadamente, y de baja carga, 0.6).

El hecho de que exista, tanto en los diagramas binarios (Figura 6.1) como en los diagramas propuestos por Velde (Figura 6.2), una serie continua en la proyección de los análisis de las Arcillas Blancas y, sin embargo, no la haya para las Arcillas Rojas, se puede interpretar como consecuencia del diferente origen de unas y de otras. Si las Arcillas Rojas son de alteración (IGME, 1998), es lógico que en los niveles más profundos, los minerales se presenten menos degradados y, por tanto, sean más micáceos, tal y como indican los diagramas de la Figura 6.1.B y Figura 6.2.B. Si las Arcillas Blancas son sedimentarias (IGME, 1998), no tiene por qué haber ninguna diferenciación relacionada con la profundidad, sino con el área fuente de los materiales y su depósito, por lo que es lógico que tengamos una evolución composicional.

La caolinita se ha detectado por Difracción de Rayos X y por Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, si bien esta última técnica no ha permitido diferenciar cristales bien desarrollados ya que en estos niveles arcillosos la caolinita que aparece tiene muy poca cristalinidad y se encuentra en pequeñas cantidades, como se ha deducido por la Difracción de Rayos X. En DRX, aparece mejor definida y con mayor intensidad en las Arcillas Rojas que en las Blancas, lo que indica que en estas arcillas hay más cantidad de caolinita y tiene mayor cristalinidad (Figuras 4.20-4.23). Este dato se confirma con el estudio de Microscopía Electrónica de Transmisión (Figura 4.16), en el que se distinguen más cristales de caolinita en los niveles inferiores y, también, con los análisis térmico-diferencial y termogravimétrico, en los cuales el pico endotérmico que aparece a 500 °C, correspondiente a la desoxidrilación de la caolinita, es más acusado en las Arcillas Rojas que en las Blancas (Figuras 4.24 y 4.25). En el caso de las Arcillas Rojas, esta caolinita podría proceder de la alteración de los feldespatos de las pizarras ordovícicas,

teniendo en cuenta que éstas contienen una cantidad importante de cuarzo y feldespatos (IGME, 1998).

La palygorskita se ha detectado tan sólo en las Arcillas Blancas (niveles N1 y N2), en Difracción de Rayos X (Figura 4.20) y se ha confirmado con Microscopía Electrónica de Barrido (Figuras 4.8–4.10) y de Transmisión (Figura 4.15), donde se observan claramente haces de fibras. Según su fórmula estructural (Tabla 6.2), se ha clasificado como Palygorskita rica en Fe (García Romero y Suárez, 2010). En algunas muestras se han localizado geles de sílice (Figura 4.15.B), lo cual parece indicar que la palygorskita es un mineral autigénico formado a expensas de esta sílice libre junto con los cationes del medio. Su formación coincide con la de la dolomita, la cual, ejerce un efecto tampón, manteniendo el pH básico necesario para la formación de estos minerales. El equilibrio disolución–precipitación de la calcita mantiene estable el pH en torno a 8, lo que favorece la formación de la palygorskita (Yaalon y Wieder, 1976; Watts, 1976; La Iglesias, 1977; Stoessell y Hay, 1978). Con las concentraciones de sílice que se encuentran normalmente en las soluciones del suelo, la palygorskita podría ser estable a pH 7.7, si la concentración de Mg es alta, siendo necesarios pH más altos, hasta 9, cuando las concentraciones de Mg son bajas (Singer y Norrish, 1974).

Los minerales desgrasantes que aparecen en estas arcillas son cuarzo y feldespatos, a lo largo de toda la serie, y carbonatos en las Arcillas Blancas (N1 y N2).

El cuarzo, como hemos dicho, aparece a lo largo de toda la serie, si bien en el nivel N1 lo hace en muy poca cantidad, debido a la gran cantidad de carbonato que presenta esta muestra. Así, en los niveles superiores, oscila entre un 5 y un 15 %, mientras que los niveles inferiores presentan una cantidad comprendida entre el 30 y el 40 %. Este aumento en el contenido en

cuarzo se detecta en los análisis de difracción, en los que aparecen reflexiones más intensas en las muestras correspondientes a los niveles N3 y N4 (Figura 4.5), en el análisis químico, en el que la cantidad de sílice oscila entre un 22 % en los niveles superiores y un 50 % en los inferiores (Tabla 4.1). También se detecta en el análisis térmico-diferencial, donde el pico endotérmico a 573 °C, correspondiente a la transformación polimórfica del cuarzo, es más pronunciado en las Arcillas Rojas que en las Arcillas Blancas (Figuras 4.24 y 4.25).

Los feldespatos aparecen en los niveles inferiores (N3 y N4) en una cantidad inferior al 5 % y se han identificado, con los análisis de difracción, como plagioclasa cálcica.

En cuanto a los carbonatos, aparecen tan sólo en las Arcillas Blancas. En el nivel N1, encontramos calcita y dolomita, mientras que en el nivel N2 tan sólo hay dolomita. Su presencia se confirma por medio de todas las técnicas de caracterización: DRX, FRX, ATD-TG, MEB y TEM.

En la Figura 4.5 se pueden ver los análisis de difracción en los que se puede observar cómo a partir de los 13 m de profundidad ya no aparecen carbonatos. En la Tabla 4.1 se reflejan los análisis químicos, donde se aprecia que las muestras de los niveles superiores, como es lógico, presentan una elevada pérdida por calcinación, así como altos contenidos en óxido de calcio y magnesio, por su contenido en carbonatos. La cantidad relativa de CaO y MgO varía en función de la proporción existente entre calcita y dolomita.

A partir de poderes reflectantes en difracción, de los valores de CaO y Ppc en el análisis químico y de la pérdida de masa del análisis termogravimétrico (TG), se ha estimado la cantidad de carbonatos que llevan las muestras, que puede llegar, aproximadamente, a un 50 % en peso en los

niveles donde hay más cantidad de carbonato y este valor va disminuyendo conforme aumentamos la profundidad.

La calcita (procedente de la formación del suelo de la cobertera) predomina sobre la dolomita en la zona superior del nivel N1, mientras que hacia la base, va disminuyendo su contenido. La distribución de la dolomita en el nivel N2 es predominante a techo y va desapareciendo hacia la base de dicho nivel, a favor del cuarzo, tal y como se puede observar en los difractogramas de la Figura 4.5. Presenta, en DRX, reflexiones bien definidas, con elevada intensidad y estrechas, lo que indica una buena cristalinidad (Figuras 4.20 y 4.21). La reflexión de 2.90 Å de la dolomita, se corresponde tanto con la reflexión característica de la ankerita, como con la de la dolomita con sustitución de Ca. Dado que los análisis químicos del "todo-uno", tanto de la muestra N1 como de la N2, contienen importantes cantidades de hierro, se ha considerado que esta reflexión (2.90) podría indicar la presencia de ankerita. Sin embargo, no se detecta hierro en el análisis químico puntual de los cristales romboédricos, realizado con Microscopía Electrónica de Transmisión, sino tan sólo Ca y Mg, por lo que se supone son dolomita y no ankerita.

La Microscopía Electrónica de Barrido ha revelado el hábito romboédrico de los cristales de dolomita, los cuales son idiomorfos, con aristas bien definidas, y con un tamaño medio de 2 µm (Figuras 4.8-4.11). Con Microscopía Electrónica de Transmisión se ven como rombos, con ángulos de 160° bien definidos (Figura 4.15). Su hábito idiomórfico indica que se trata de minerales autigénicos, formados en la cuenca sedimentaria.

El hecho de que las Arcillas Blancas tengan casi un 50 % en peso de carbonato hace pensar que éste va a actuar como desgrasante y va a restarle plasticidad a las arcillas. Sin embargo, como indican los ensayos de plasticidad

(Tabla 4.9 y Figura 4.28), no ocurre así, y las Arcillas Blancas (N1 y N2) son las que presentan mayor plasticidad de toda la columna (Tabla 6.1). La razón es que el tamaño de grano que tiene la dolomita es de fracción arcilla por lo que no le resta plasticidad dándose la situación de que los niveles (N1 y N2) con menor cantidad de filosilicatos y, por tanto, mayor cantidad de materiales desgrasantes, son los más plásticos.

Como minerales minoritarios, se ha encontrado hematites, rutilo y pirolusita. La pirolusita se ha detectado de visu en las Arcillas Blancas, en forma de dendritas, y en los análisis químicos, tanto de las muestras de los sondeos como de las muestras de los acopios, donde se aprecia una cantidad de MnO cinco veces mayor en las Arcillas Blancas que en las Arcillas Rojas. Se trata de un mineral formado por la circulación de fluidos en la cuenca de sedimentación al igual que ocurría con la palygorskita y con los carbonatos.

Sin embargo, el rutilo se ha detectado tan sólo en las Arcillas Rojas. En el Microscopio Electrónico de Transmisión, los cristales de rutilo aparecen aislados y con hábito acicular bien desarrollado (Figura 4.16.C) y en los análisis químicos el TiO_2 aparece en una cantidad de hasta el 1.3 % (Tablas 4.1 y 4.6). Sin embargo, en las Arcillas Blancas, el TiO_2 aparece, en los análisis químicos, en una cantidad inferior ($< 0.7 \%$) y no se ha detectado como rutilo en el estudio de Microscopía Electrónica de Transmisión. Puesto que en las Arcillas Rojas apenas hay presencia de Ti en las fórmulas estructurales de las arcillas, se supone que el 1 % de TiO_2 que aparece en los análisis químicos corresponde a la presencia de rutilo. Se trata de un mineral heredado del área fuente.

El hematites se manifiesta en los análisis de Difracción de Rayos X de las Arcillas Rojas (Figura 4.22 y 4.23) y, ocasionalmente, en el nivel N2 de las Arcillas Blancas. Los análisis químicos (FRX) de las muestras de las arcillas

Rojas presentan cantidades más importantes de Fe_2O_3 (Tablas 4.1 y 4.6), pudiendo alcanzar hasta un 10 %; además, se han detectado óxidos de hierro, con Microscopía Electrónica de Transmisión, los cuales se ven como núcleos estrellados, aislados y diseminados; el análisis químico puntual de estos núcleos confirmó su composición férrica. El hierro aparece en cantidades importantes en la fórmula estructural de los filosilicatos.

En cuanto al contenido en hierro, obtenido mediante los análisis puntuales con TEM, los filosilicatos de las Arcillas Blancas son más ricos en Fe que los de las Arcillas Rojas. Sin embargo, en los análisis químicos del "todo-uno" de la muestra, realizados por Fluorescencia de Rayos X, se observa que las Arcillas más ricas en hierro son las Rojas. Asimismo, en Microscopía Electrónica de Transmisión, se han encontrado óxidos de hierro en las Arcillas Rojas (Figura 4.16) pero no en las Blancas. Estos óxidos de Fe en las Arcillas Rojas son los responsables de su color rojizo mientras que las Arcillas Blancas poseen un color blanco amarillento (N1) y verdoso (N2) lo que podría deberse a que el Fe se encuentra en la estructura de los minerales de la arcilla y no libre. La formación de estos óxidos puede ser debida a la liberación de óxidos de Fe por los filosilicatos originales de las pizarras (cloritas) en su proceso de alteración (Wilson, 1999).

En resumen, podría decirse que en la secuencia arcillosa tenemos minerales heredados y neoformados. Entre los minerales heredados hay que destacar el cuarzo, feldespatos, illita y rutilo. Entre los minerales neoformados, los más importantes son caolinita, procedente de la alteración de feldespatos y, en los niveles superiores, dolomita y palygorskita, como consecuencia de la circulación de aguas.

Fases minerales de alta temperatura de las arcillas

Durante el proceso de cocción, aparecen una serie de fases minerales cuya formación depende de la mineralogía y composición química del material inicial, además de la temperatura y el tiempo de cocción. La evolución mineralógica de cada una de las muestras arcillosas es diferente, pudiendo distinguirse dos tipos de asociaciones minerales: la de las Arcillas Blancas, con formación de silicatos cálcicos y magnésicos, y la de las Arcillas Rojas, con mullita y hematites (Figuras 4.31 y 4.32 y Tabla 6.4).

Para conocer la evolución mineralógica de cada uno de los niveles, antes de formular la mezcla, se cocieron a diferentes temperaturas y se analizaron, por DRX, las fases minerales obtenidas.

En la Tabla 6.5 se muestran las transformaciones minerales que se dan a diferentes temperaturas en cada una de las muestras arcillosas (N1, N2, N3 y N4) y la evolución mineralógica de cada una de estas fases minerales en función de la temperatura.

Como se observa en la Tabla 6.5, las Arcillas Blancas dan lugar a silicatos de calcio y magnesio: monticelita, akermanita, diópsido, anortita y forsterita. Estos minerales se forman a expensas de la sílice y alúmina, procedentes de los minerales arcillosos, y de los óxidos de calcio y magnesio, resultantes de la descomposición de los carbonatos. En el caso de las Arcillas Rojas, no se forman estos minerales ya que las materias primas de partida no contienen carbonatos en su composición, por lo que los minerales de neoformación que se obtienen son mullita, a causa del elevado contenido en illita y caolinita, y hematites, formado a partir de los óxidos de hierro que tenían las muestras y del hierro contenido en la estructura de los filosilicatos.

N1	Mineralogía Inicial	Q + Do + Cc + Pto + I + Sm + K + Paly
	Mineralogía Final	Q + Mtc + Ak + Per + Di
N2	Mineralogía Inicial	Q + Do + Pto + I + K + Sm + Paly
	Mineralogía Final	Q + Fo + Di + An
N3	Mineralogía Inicial	Q + Pto + I + K + Hm
	Mineralogía Final	Q + Mul + Hm
N4	Mineralogía Inicial	Q + Pto + I + K + Hm
	Mineralogía Final	Q + Mul + Hm

Tabla 6.4 Mineralogía de las muestras arcillosas tomadas de los acopios (N1, N2, N3 y N4) y la mineralogía resultante del calentamiento de las mismas. Q: Cuarzo; Mtc: Monticelita; Gh: Gehlenita; Di: Diópsido; Ak: Akermanita; Per: Periclasa; Hem: Hematites; An: Anortita; Or: Ortosa; Mul: Mullita; I: Illita; Fo: Forsterita; Crs: Cristobalita

En la Tabla 6.5 se ha representado la evolución de cada uno de los minerales en función de la temperatura, indicando con cruces la intensidad de ese mineral para cada temperatura.

Si consideramos que un mismo mineral presentará el mismo poder reflectante en todas las muestras, puesto que todas tienen el mismo origen, proceden del mismo yacimiento y han sido sometidas al mismo proceso, se puede considerar la variación de la intensidad de una reflexión característica como un indicador de la evolución de la presencia de este mineral, para cada temperatura (Jordan, 1995).

En todas las muestras se puede observar cómo el cuarzo disminuye de intensidad conforme aumentamos la temperatura, mientras que las nuevas fases minerales que aparecen aumentan la intensidad. Esto indica que las fracciones más finas de cuarzo pasan a formar parte de la fase vítrea, proporcionando sílice libre para la formación de nuevas fases minerales.

N1	Mineralogía final	Q	Mtc	Ak	Di	Per	
	950	++	++	++	+	++	
	1050	+	++	++	+	+	
	1150	-	+	+++	+	-	
N2	Mineralogía final	Q	I	Hem	Di	An	Fo
	950	+++	i	-	++	+	
	1050	++		-	++	++	
	1150	+		+	+++	++	+
N3	Mineralogía final	Q	I	Hem	Mul		
	950	+++	i	+	+		
	1050	++		++	++		
	1150	++		++	++		
N4	Mineralogía final	Q	I	Hem	Mul		
	950	+++	i	+	+		
	1050	++		++	++		
	1150	++		++	++		

Tabla 6.5 Estimación de la evolución de cada uno de los minerales, con la temperatura, en cada una de las muestras arcillosas (N1, N2, N3, N4). i: indicios (< 3 %). La intensidad se indica con el número de cruces, y es relativa respecto a la intensidad del mismo mineral en otra temperatura. Se han indicado con zonas sombreadas los minerales originales de la materia prima y con zonas no sombreadas, los minerales de neofomación. Q: Cuarzo; Mtc: Monticelita; Gh: Gehlenita; Di: Diópsido; Ak: Akermanita; Per: Periclasa; Hem: Hematites; An: Anortita; Or: Ortosa; Mul: Mullita; I: Illita; Fo: Forsterita; Crs: Cristobalita

La mineralogía resultante está relacionada con la composición química de las materias primas y si la proyectamos en diagramas ternarios de equilibrio de fases, se observa cómo la mineralogía obtenida es la que cabía esperar. Según Sanfeliu (1991), aunque la composición química de las muestras arcillosas comprende varios elementos químicos y, por tanto, se hallan alejadas del equilibrio teórico, si se seleccionan los elementos mayores más representativos y se representan en el correspondiente diagrama ternario de fases, se comprueba que la mineralogía obtenida en los ensayos de laboratorio coincide con la que figura en los diagramas ternarios.

Cada muestra se ha proyectado en un diagrama en función de los óxidos más abundantes que la componen. Puesto que los elementos mayoritarios en estas muestras son SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO y Fe_2O_3 , se han utilizado los diagramas ternarios de equilibrio de fases correspondientes a los sistemas SiO_2 - CaO - MgO (Figura 6.3), SiO_2 - Al_2O_3 - CaO (Figura 6.4) y SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 (Figura 6.5).

En la muestra N1, los minerales de neoformación detectados en difracción (Figura 4.31.A y Tabla 6.5), son monticelita, akermanita y forsterita, principalmente. La reflexión a 2.85 \AA podría corresponder tanto a gehlenita como a akermanita, puesto que es característica de ambos minerales y, además, presentan muchos de sus picos comunes; sin embargo, en el diagrama ternario de equilibrio de fases (Figura 6.3), la muestra N1 se proyecta en el campo de estabilidad de la akermanita por lo que la reflexión a 2.85 \AA se ha asignado a este mineral. El elevado contenido en dolomita que presentan estas muestras da lugar a MgO libre y, por tanto, a silicatos magnésicos. A 1150°C , aumenta la intensidad de akermanita y forsterita debido a la incorporación de sílice en el fundido y al aumento de temperatura, mientras que las reflexiones correspondientes a la monticelita y periclasa, prácticamente desaparecen.

En las muestras que llevan carbonatos, a 800°C el carbonato se descompone y queda libre CaO y MgO . Además, en la muestra arcillosa N1, el elevado contenido en MgO , se manifiesta en forma de periclasa a bajas temperaturas y la intensidad de su reflexión característica disminuye a medida que se va combinando con SiO_2 y Al_2O_3 dando lugar a otros compuestos ricos en MgO como la monticelita y la akermanita.

En la muestra N2 (Figura 4.31.B, Tabla 6.4 y Tabla 6.5) no aparecen los mismos minerales que en N1 porque, aunque tiene dolomita en su composición, la cantidad relativa de Al_2O_3 es superior y, por tanto, se ven

favorecidas otras fases minerales como anortita, diópsido, forsterita y, a 1150 °C, ortosa. Al igual que ocurría con la muestra N1, el cuarzo se va disolviendo en la fase vítrea con la temperatura, mientras que crece la intensidad de los minerales de neoformación.

En estas transformaciones juega un papel importante la fina granulometría de los cristales de dolomita que permite su distribución por toda la muestra sin que queden nódulos de carbonato, como ocurre cuando el carbonato se presenta en granos más gruesos; esto favorece su reacción con la sílice y alúmina libres durante el proceso de cocción, favoreciendo la formación de aluminosilicatos cálcicos y magnésicos y evitando que quede óxido de calcio libre que pueda dar lugar a caliches.

Además de estos minerales, en N2 aparece hematites a altas temperaturas, procedente del Fe de las arcillas que queda liberado y se oxida. Esto proporciona un color rosado a este material en lugar de cocer blanco como lo hace la muestra N1.

Como fases minerales de neoformación en las Arcillas Rojas (N3 y N4) tenemos hematites, causante del color rojo de cocción, y a temperaturas más altas, mullita. La mullita se debe a la transformación de la caolinita y de la illita y comienzan a diferenciarse reflexiones de mullita (3.40 Å) a partir de los 950 °C. La illita, además, proporciona la fase vítrea y, en este caso, al no haber carbonatos, no se forman fases cálcicas ni magnésicas como ocurría con las Arcillas Blancas. La mullita proporciona una elevada resistencia mecánica.

Estos datos se corroboran con los análisis de ATD-TG en los que se presentan picos endotérmicos y exotérmicos en las temperaturas correspondientes a la formación de nuevas fases minerales (Figura 4.24 y 4.25).

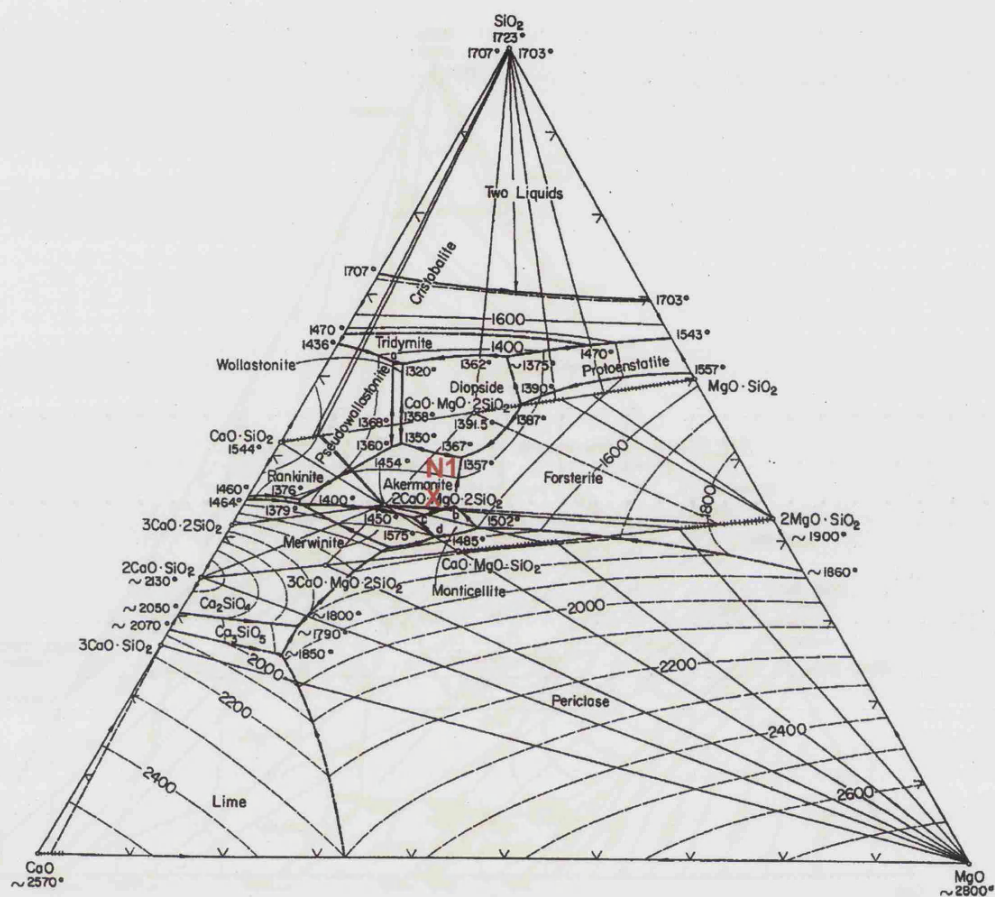


Figura 6.3 Diagrama ternario de equilibrio de fases para el sistema $\text{SiO}_2\text{-MgO-CaO}$. Proyección de la muestra N1 (N1).

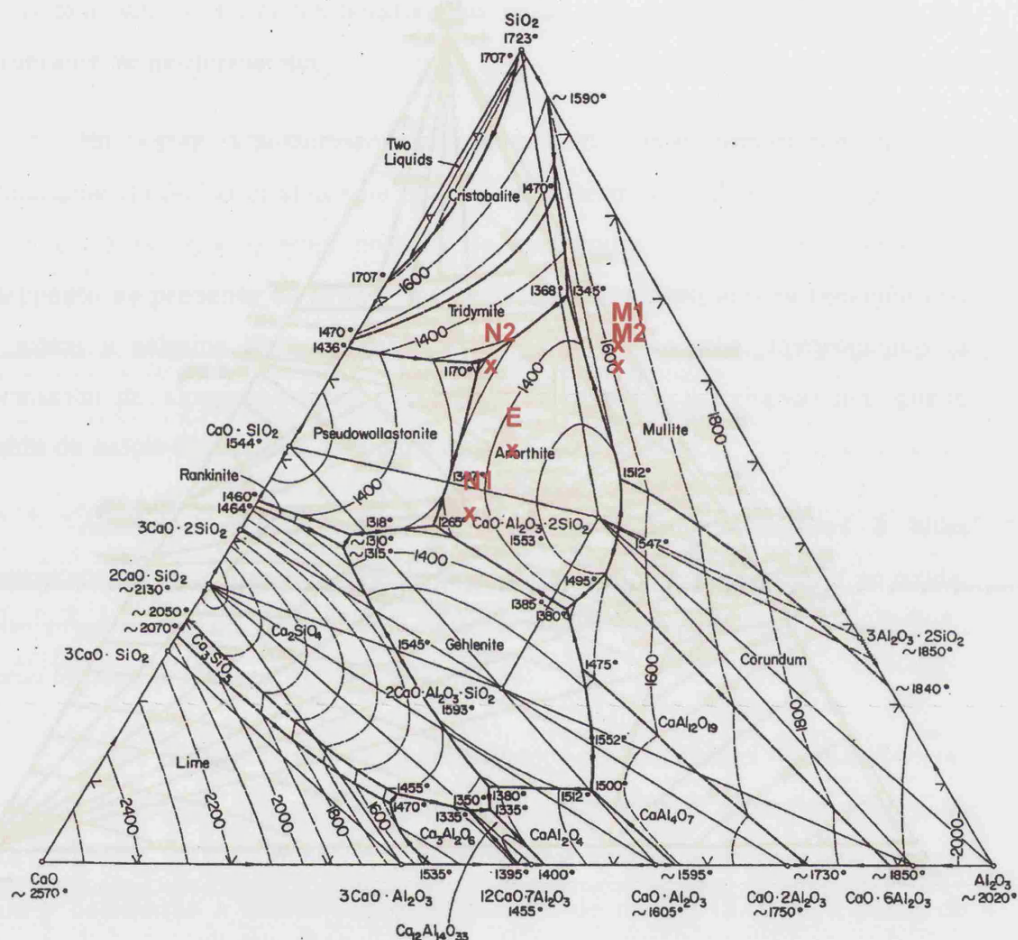


Figura 6.4. Diagrama ternario de equilibrio de fases para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Proyección de las muestras de arcillas de acopios N1 y N2, de la escoria GICC (E) y de las mezclas M1 y M2.

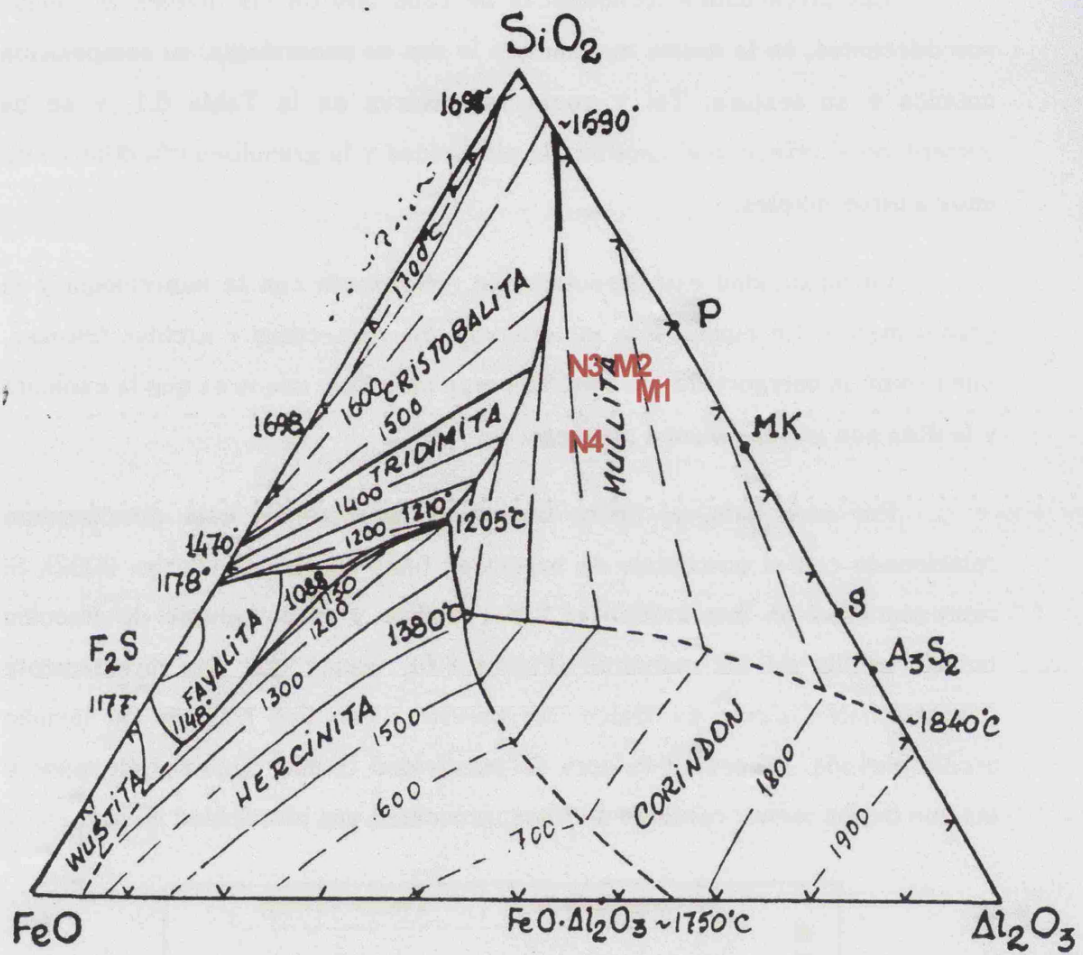


Figura 6.5 Diagrama ternario de equilibrio de fases para el sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 . Proyección de las muestras de arcillas de acopios N3 y N4 y de las mezclas M1 y M2.

Propiedades tecnológicas de las arcillas

Las propiedades tecnológicas de cada uno de los niveles arcillosos son diferentes, en la misma medida que lo son su mineralogía, su composición química y su textura. Tal y como se observa en la Tabla 6.1, y se ha comentado al principio el capítulo, la plasticidad y la granulometría difieren de unos a otros niveles.

La plasticidad está directamente relacionada con la mineralogía y la granulometría. En cuanto a la mineralogía, las esmectitas y arcillas fibrosas, tales como la palygorskita, son arcillas muy plásticas, mientras que la caolinita y la illita son arcillas menos plásticas.

Por otro lado, el límite líquido de un material está directamente relacionado con el porcentaje de partículas finas que posee (Barba, 2002). Si representamos en una gráfica el límite líquido y el porcentaje de fracción tamaño arcilla de las muestras (Figura 6.6), vemos que son directamente proporcionales. Como es lógico, las muestras con una fracción de tamaño arcilla elevada, presentan valores de plasticidad (Límite Líquido) elevados y las que tienen menor cantidad de finos, presentan una plasticidad menor.

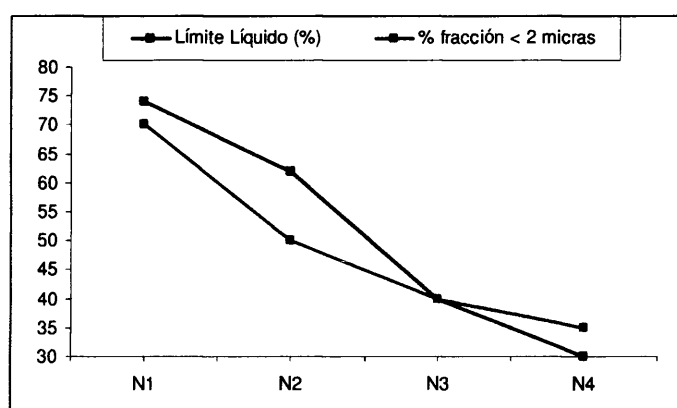


Figura 6.6 Relación entre el Límite Líquido y la fracción "arcilla" de las muestras arcillosas

De los ensayos de plasticidad (Figura 4.28 y Tabla 6.1) se desprende que las Arcillas Blancas (niveles N1 y N2), presentan una plasticidad muy elevada ($L.L. > 50$) por lo que se consideran arcillas "grasas", mientras que las Arcillas Rojas presentan una plasticidad media-moderada ($L.L. < 50$) por lo que se consideran arcillas "magras".

La esmectita y palygorskita que tienen en su composición las Arcillas Blancas, contribuye a su elevada plasticidad. Aún así, estos minerales se encuentran en una cantidad inferior al 5 %, según las estimaciones realizadas a partir de la difracción (Tabla 4.6), y su contenido en desgrasantes, cuarzo y carbonato, es casi un 75 %, por lo que la mineralogía no justifica, en este caso, los valores de plasticidad tan elevados. En cambio, si tenemos en cuenta que el 50 % de carbonato que presentan es la dolomita con cristales de 2 μm , la cual forma parte del 70 % de la fracción arcilla de estos materiales, se explica la elevada plasticidad de estos materiales, teniendo en cuenta la gráfica de la Figura 6.6.

Las Arcillas Rojas tienen más filosilicatos que las Blancas, casi un 60 % y, sin embargo, son menos plásticas. La mineralogía (illita y caolinita) y la granulometría (fracción arcilla < 40 %) condicionan su plasticidad. De nuevo, si observamos la gráfica de la Figura 6.6, vemos que la granulometría es acorde con la plasticidad y se justifica que estas arcillas, teniendo más filosilicatos que las Blancas, sean menos plásticas.

Los estudios térmicos que se han llevado a cabo con las Arcillas Blancas (N1 y N2), de dilatometría (Figura 4.29) y Microscopía Óptica de Calefacción (Figura 4.30), proporcionan una curva de sinterización característica de arcillas con carbonatos en la que se observa un inicio de contracción a partir de 850 $^{\circ}\text{C}$, correspondiente a la descomposición de los carbonatos, seguida de una dilatación debida a la formación de nuevas fases

minerales (silicatos cálcicos y magnésicos). Estos cambios dimensionales en las muestras arcillosas se corroboran con los resultados obtenidos del estudio de ATD-TG (Figura 4.24), en el que a 850 °C, aproximadamente, se registra una reacción endotérmica acompañada de una pérdida de masa, correspondiente a la descomposición de los carbonatos y, a partir de 900 °C, se observan picos exotérmicos y endotérmicos originados por la formación de nuevas fases minerales. A temperaturas superiores a 1200 °C estas muestras funden.

En cuanto a los estudios térmicos de las Arcillas Rojas, llevados a cabo mediante Análisis Dilatométrico (Figura 4.29) y Microscopía Óptica de Calefacción (Figura 4.30), demuestran que son arcillas refractarias y no funden, que alcanzan temperaturas altas sin deformarse alcanzando, a estas temperaturas, contracciones elevadas. A partir de 1200 °C sufren una expansión, tal y como se observa con el microscopio de calefacción, a causa de la liberación de gases. La curva dilatométrica que obtenemos es la característica de un material illítico-caolínítico sin carbonatos.

En resumen, las diferencias mineralógicas existentes entre las Arcillas Blancas y las Arcillas Rojas determinan, en gran medida, sus distintos comportamientos cerámicos. Así, los carbonatos de las Arcillas Blancas van a determinar su color blanco de cocción y la formación de silicatos cálcicos y magnésicos a partir de 950 °C de temperatura, mientras que la presencia de esmectitas y palygorskita determina su elevada plasticidad. La granulometría de la dolomita, con un tamaño de partícula inferior a 2 µm, influye en la plasticidad y permite una buena distribución del carbonato en toda la pieza favoreciendo la formación de nuevas fases minerales, además de evitar la formación de caliches. En el caso de las Arcillas Rojas, va a ser la cantidad de filosilicatos, illita y caolinita, y su cristalinidad las que determinen que sean

arcillas más refractarias y presenten una plasticidad moderada. Estos minerales dan lugar, a temperaturas superiores a 1000 °C, a la formación de espinelas y mullitas, que ofrecen resistencia mecánica a la pieza. Su contenido en hierro proporciona un color rojo de cocción. El cuarzo, presente a lo largo de toda la columna, es de tamaño fino, lo cual también determina las propiedades cerámicas de estas arcillas.

Las características de cada uno de los materiales arcillosos, por separado, los hace inadecuados para la fabricación de ladrillo de pasta blanda a escala industrial. Sin embargo, el hecho de que cada tipo de material arcilloso presente una mineralogía y propiedades diferentes, permite diseñar una mezcla adecuada para cada tipo de producto que se desee, dosificando convenientemente en función de los efectos que se deseen en la pasta.

Puesto que la granulometría del conjunto de las arcillas resulta muy fina, (apenas tiene fracción arena), si no se mezclaran las arcillas con un material desgrasante, necesitarían una elevada cantidad de agua de amasado para la fabricación del ladrillo de pasta blanda, lo que a nivel industrial, supondría un coste en agua, además, de una pérdida por cocción elevada, aumento del riesgo de deformaciones en la etapa de secado, problemas en la etapa de desmoldeo. Así pues, para la fabricación del ladrillo a escala industrial, hace falta un material desgrasante.

Entre los diferentes tipos de desgrasantes que podemos encontrar, se ha seleccionado la escoria GICC porque posee propiedades físico-químicas adecuadas para esta función, por su proximidad a la fábrica de ladrillos de pasta blanda y por el interés medioambiental que supone introducir un residuo dentro de un proceso industrial. Si bien estudios previos ponen de manifiesto su capacidad como material desgrasante, no se conoce su comportamiento en el proceso cerámico por lo que era necesario un estudio de la escoria, no sólo

como material desgrasante que resta plasticidad a la pasta cerámica cruda, sino su comportamiento térmico e incidencia en la pasta cerámica durante el proceso de cocción.

6.2. ESCORIA GICC

A continuación se discuten los resultados obtenidos en los análisis y ensayos de caracterización de la escoria GICC utilizada como aditivo en la elaboración de las probetas cerámicas.

La escoria GICC, como ya se ha indicado en capítulos anteriores, es un vidrio de color negro obtenido en el proceso de gasificación de la Central Térmica GICC de Puertollano, por enfriamiento de un fundido al caer en una balsa de agua. Como consecuencia del cambio brusco de temperatura, se craquela y una vez fría pasa por un proceso de molienda en la Central. La muestra tomada para el presente estudio estaba en forma granular, con un tamaño de grano inferior a 10 mm. Como consecuencia de esta molienda, la forma de los granos es irregular, con fractura concoidea y aristas pronunciadas, siendo estas características propias de los materiales vítreos fragmentados. La superficie de estos granos es lisa y puede tener porosidad; los poros son circulares y heterogéneos en cuanto al tamaño y distribución, tal y como se ha observado con el Microscopio Electrónico de Barrido. Estos poros son debidos a la salida de gases que se produce durante la formación de la escoria en el gasificador de la Central Térmica GICC (Figura 2.7).

El hecho de que sea de color negro no es un factor negativo en su introducción en piezas cerámicas ya que en la industria cerámica se presentan gran variedad de gamas en cuanto al aspecto externo y color se refiere. Concretamente, en el caso del ladrillo de pasta blanda, la superficie es rugosa y se aditivan diferentes productos para obtener gamas de diversas tonalidades, siempre dándole un aspecto rústico.

Su densidad es de 2.5 g/cm^3 , similar a la de los minerales que aparecen en materiales cerámicos, como son el cuarzo y las arcillas. Así pues,

por sus propiedades físicas y naturaleza vítrea podría compararse con un vidrio natural tipo obsidiana.

Esta naturaleza vítrea se ha comprobado mediante Difracción de Rayos X (Figura 4.34) ya que no aparece ninguna reflexión que indique la presencia de fases cristalinas, si bien existe un área de mayor intensidad de cuentas, comprendida entre 20 y $30^\circ 2\theta$, asignada a la alta cantidad de sílice que contiene la muestra. Los elementos químicos constituyentes de la escoria son similares a los de las materias primas cerámicas puesto que su origen está en la fusión de los minerales del carbón de combustión y estos minerales son, en su mayor parte, minerales de la arcilla. Así pues, ateniéndonos a su composición química (Tabla 4.11), podemos designar la escoria como un vidrio silico-aluminoso, ya que se compone de sílice y alúmina en un 70 %, con una proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 50/20. El resto de los componentes son óxido de calcio y hierro en un rango del 10 % y del 5 % en peso, respectivamente y, en menor proporción, aparecen magnesio y otros elementos alcalinos. La pérdida por calcinación está vinculada a una pequeña cantidad de inquemados que puede contener la escoria. La caliza adicionada en el combustible de partida, determina los valores de CaO .

Las propiedades de la escoria GICC que han influido desde un principio en la posibilidad de adicionarla en el proceso cerámico como material desgrasante son: que se trata de un sólido inerte sin plasticidad, con granulometría de tamaño arena, con partículas mayores de $50\ \mu\text{m}$ y que tiene una densidad similar a la de los materiales cerámicos.

Su granulometría inicial (Figura 2.8) es demasiado gruesa para un proceso cerámico por extrusionado por lo que, si quisiéramos introducirla en productos elaborados por extrusión, debería ser molida. Teniendo en cuenta que la escoria tiene una dureza entre 6 y 7 y es muy abrasiva, una molienda a

escala industrial, rebajando el tamaño de partícula a 500 μm , resultaría costosa económica y técnicamente. Es por esto que se introduce la escoria en el ladrillo de pasta blanda, cuyo proceso de fabricación admite granulometrías gruesas, de hasta 2 mm. Aunque la escoria tiene granos superiores a 2 mm, el tamaño máximo de partícula es fácil de reducir con un machaqueo somero, puesto que la escoria es frágil.

Otro aspecto importante en el planteamiento de la introducción de la escoria en un proceso cerámico, es su comportamiento térmico, ya que los materiales cerámicos han de sufrir un ciclo de cocción llegando como mínimo hasta los 950 °C, en el caso de la cerámica estructural. Los ensayos térmicos (Apartado 4.2.4 del capítulo 4) han revelado que la escoria permanece estable durante este calentamiento ya que no pierde la forma hasta los 1250 °C que comienza a expandir, según el estudio por Microscopía de Calefacción (Tabla 4.13 y Figura 4.37) en los que comienza su expansión, por lo que, a priori, es viable su introducción en el proceso industrial de ladrillo de pasta blanda ya que no se supera esta temperatura.

Cuando sometemos la escoria a un ciclo de cocción observamos los siguientes fenómenos: la escoria permanece inalterable, en cuanto a su estructura interna vítrea y en cuanto a su forma exterior se refiere, hasta los 850 °C (Figura 4.39). A partir de esa temperatura los granos de escoria comienzan a desvitrificar dando lugar a la formación de nuevas fases minerales por lo que a medida que se incrementa la temperatura, la proporción de fase cristalina aumenta respecto a la fase vítrea (Figura 4.38). Los minerales que se forman y el orden en el que aparecen están en relación con la composición química de la escoria y con la temperatura alcanzada. En la Tabla 6.6 se puede ver la secuencia de desvitrificación de la escoria GICC, las fases minerales y el orden en que desvitrifican.

Temperatura De inicio de formación	< 800 °C	850 °C	950 °C	1050 °C
Mineral de desvitrificación	Estado vítreo	Hematites	Anortita	Cristobalita

Tabla 6.6 Minerales de desvitrificación de la escoria GICC

Si trasladamos la composición química de la escoria a un diagrama ternario de fases de equilibrio, en base a sus elementos mayoritarios, se proyectaría en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 6.4), en el que podemos ver las áreas de estabilidad de diversas fases minerales susceptibles de cristalizar en esas condiciones de temperatura. La escoria GICC se proyectaría en el campo de la anortita, próxima al campo de la mullita. Estos minerales son los que se han detectado, por Difracción de Rayos X, en los ensayos de desvitrificación realizados que coinciden con los datos bibliográficos (Acosta, 2001).

En el laboratorio, la desvitrificación se inicia a partir de 850 °C con hematites, a consecuencia del alto contenido en hierro de la escoria. De manera paralela, los bordes de los granos de escoria se reblandecen como se ha visto con el Microscopio Electrónico de Barrido (Figura 4.39) y varían el color a un tono rojizo debido a esta formación de hematites. La superficie del grano a veces presenta iridiscencias, lo que también podría deberse a la difusión del hierro en superficie. Este mineral no aparece en el diagrama de fases de la Figura 6.4 puesto que este diagrama no contempla el Fe_2O_3 en su composición. El resto de minerales que desvitrifican son: anortita (950 °C) y cristobalita (1050 °C). La cristalización de estos minerales se corrobora en los análisis de ATD con la aparición de dos picos exotérmicos (Figura 4.36).

Según el estudio de Microscopía de Calefacción (Figura 6.7), a 1250 °C la escoria sufre su máximo de contracción que indica la sinterización del material, las partículas que lo componen se unen y las fases líquidas que

comienzan a formarse como consecuencia de la fusión incipiente rellenan los huecos existentes entre los granos del material. En su interior, mientras tanto, continúan organizándose diferentes fases minerales que permanecen metaestables en esos rangos de temperatura. A partir de 1250 °C la escoria sufre una expansión detectada en el Microscopio de Calefacción por un aumento de la altura de la probeta. Esta expansión se debe a los gases que estaban disueltos en la matriz vítrea y que al liberarse por efecto de la temperatura quedan retenidos dentro del fundido a causa de su alta viscosidad (Aineto *et al.*, 2006). Por este motivo es difícil determinar el punto de fusión de la escoria con el microscopio de calefacción ya que no fluye a causa de la viscosidad y de las fases gaseosas que se han separado de la fase líquida. Sobre la base de las imágenes obtenidas en el HSM podemos decir que a 1320 °C ya ha fundido si bien no fluye por el empuje de los gases.

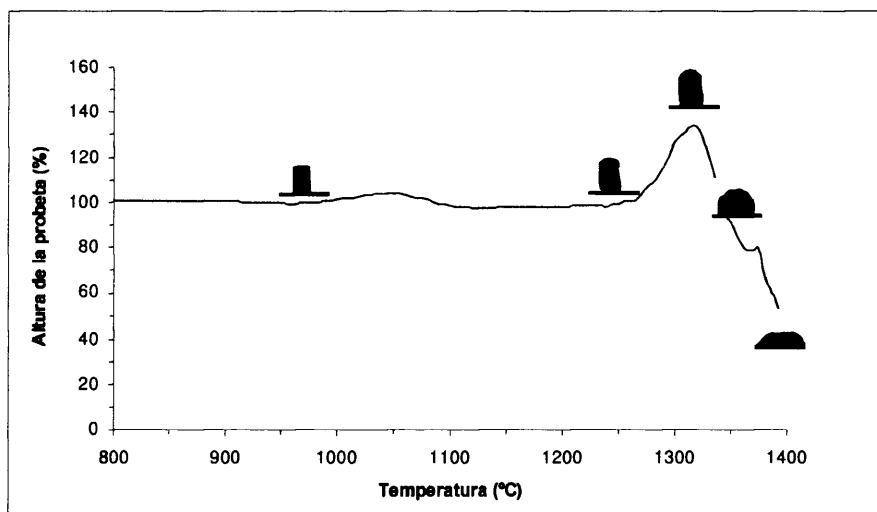


Figura 6.7 Curva de sinterización de la escoria y figuras obtenidas con el Microscopio Óptico de Calefacción.

De todo lo expuesto hasta aquí, referente al comportamiento térmico de la escoria, lo que puede influir en el proceso cerámico del ladrillo de pasta

blanda es lo que ocurre antes de llegar a los 1050 °C, puesto que en este proceso de fabricación no se supera esta temperatura. En este intervalo de temperatura, un grano de escoria mantiene su forma externa, si bien su interior se modifica pasando del estado vítreo al estado cristalino. La formación de minerales como la anortita y cristobalita proporciona al grano de escoria una mayor dureza y resistencia mecánica, lo que favorece las propiedades mecánicas del producto cerámico final. Lo que introducimos en la pasta cerámica como un vidrio poco resistente, se transforma al final del proceso de cocción en un vitrocerámico. Por otro lado, el reblandecimiento de la superficie de cada uno de los granos de escoria favorece su sinterización con la pasta cerámica dándole mayor cohesión a todo el conjunto. Así mismo, la angulosidad de los granos así como los poros superficiales que presentan los granos de escoria, favorecen la adherencia a la matriz cerámica. Esto resulta una ventaja frente a otros materiales desgrasantes convencionales, tales como la arena de cuarzo. Por otro lado, en un proceso cerámico en el que la temperatura de cocción superara los 1150 °C habría que tener en cuenta la posible fusión y liberación de gases de la escoria, así como su expansión.

Para comprobar el comportamiento de la escoria GICC en el proceso cerámico y conocer la incidencia de su adición en las propiedades cerámicas de las arcillas de Santa Cruz de Mudela, se han realizado, en el laboratorio, probetas cerámicas con ambas materias primas, cuyos resultados se discuten en el siguiente apartado.

6.3. PROBETAS CERÁMICAS ELABORADAS CON ARCILLAS DE SANTA CRUZ DE MUDELA Y ESCORIA GICC

Como hemos visto en el capítulo 4 de Resultados, la caracterización de la escoria GICC en el laboratorio ha puesto de manifiesto comienza a fundir el borde de grano a partir de 950 °C por lo que es necesario conocer el comportamiento del grano de escoria dentro de la matriz cerámica y ver su posible influencia en la mineralogía y textura de la pasta cerámica. Para ello, se han elaborado probetas cerámicas en el laboratorio con una mezcla arcillosa industrial que nos sirva de patrón y esa misma mezcla con una adición de escoria del 15 %. Las probetas cerámicas son prensadas en semiseco y requieren para su elaboración una granulometría fina, debido a su pequeño tamaño (4 cm de diámetro), por lo que se han molido los materiales arcillosos y la escoria hasta conseguir una granulometría inferior a las 300 μm .

A continuación, se discuten los resultados obtenidos en la elaboración de probetas cerámicas utilizando como materias primas las arcillas de Santa Cruz de Mudela y adicionando escoria GICC.

La mezcla arcillosa se ha seleccionado teniendo en cuenta las composición mineralógica, química y propiedades tecnológicas de cada una de las arcillas, estudiadas previamente.

Los carbonatos tienen una acción blanqueante sobre los productos cocidos y disminuye su expansión por humedad. A temperaturas comprendidas entre los 700 y los 900 °C se produce la descomposición de la calcita y la dolomita, dejando libres óxidos de calcio y magnesio que reaccionan posteriormente con la sílice y la alúmina, procedentes de la deshidroxilación de los minerales arcillosos y del cuarzo y feldespatos de pequeño tamaño de

partícula, para formar silicatos y aluminosilicatos cálcicos y magnésicos que proporcionan resistencia mecánica a la pieza cocida y reducen la contracción lineal. Esto permite obtener un rango de temperatura de cocción amplio. Sin embargo, un exceso en el contenido de carbonatos, puede resultar perjudicial ya que origina caliches y también aumenta los valores de absorción de agua. Generalmente, se recomienda que el porcentaje de carbonatos adicionado a una pasta cerámica, no supere el 15 %, de tal modo que mejore las propiedades de la pieza y no cause defectos.

Las esmectitas otorgan excelentes propiedades en la fase de moldeo y una elevada resistencia en seco a la pieza, pero un exceso de esmectita provocaría una contracción alta y deformaciones, e incluso grietas y fisuras en la pieza durante el proceso de secado, por lo que es conveniente que la cantidad de esmectitas presentes en una muestra no supere el 15 % en peso.

Así pues, los factores que más peso han tenido en la selección de las materias primas, para la formulación de la pasta cerámica, han sido el contenido en carbonatos y esmectitas de las Arcillas Blancas. El contenido en carbonatos ha fijado la cantidad máxima de estas arcillas que debía tener la mezcla final para evitar formación de caliches.

La mezcla de arcillas que sirva de patrón (M1) se ha realizado de tal manera que el contenido en carbonatos de la mezcla no superara el 15 %, y el contenido en esmectitas no fuera excesivo. En esta mezcla, la Arcilla Roja aporta, fundamentalmente, sílice y alúmina mientras que las dos Arcillas Blancas aportan esmectitas y carbonatos. La adición de escoria se ha realizado en función de la fracción de granulometría gruesa ya que estas muestras arcillosas tienen un tamaño de grano muy fino por lo que la adición de escoria aporta fracciones más gruesas a la mezcla y también regula la plasticidad ya que la mezcla obtenida presenta un exceso de plasticidad como

consecuencia de las Arcillas Blancas. Así, según la granulometría gruesa que requería la mezcla M1, se ha añadido un 15 % en peso de escoria obteniendo la mezcla M2. También se ha tenido en cuenta la composición química de las mezclas, estando éstas dentro de los valores habituales de las arcillas comunes que sirven para la fabricación de ladrillos (Estrada, 1974). En la Tabla 6.7 se resumen las características de las mezclas M1 y M2.

Material arcilloso	Mineralogía (%)	Composición química (%)	Plasticidad (%)
M1	Calcita: <5 Dolomita: 14 Cuarzo: 30 Illita: 35 Caolinita: 10 Esmedita: 5 Palygorskita: 3	SiO ₂ = 43 Al ₂ O ₃ = 19.6 CaO = 5 K ₂ O = 2.8 MgO = 3.8 Fe ₂ O ₃ = 9.3 Ppc = 13.67	LL: 53 LP: 22.13 I.P.: 28.87
M2	Calcita: <3 Dolomita: 12 Cuarzo: 26 Illita: 30 Caolinita: 9 Esmedita: 5 Palygorskita: <5 Escoria GICC 13	SiO ₂ = 44 Al ₂ O ₃ = 19.9 CaO = 5.7 K ₂ O = 2.9 MgO = 4.1 Fe ₂ O ₃ = 8.9 Ppc = 11.91	LL: 40.5 LP: 20.8 I.P.: 19.7

Tabla 6.7 Características mineralógicas y tecnológicas de las mezclas cerámicas M1 y M2. La composición mineralógica es una estimación a partir de poderes reflectantes. Para la composición química se han seleccionado los elementos más representativos. Ppc: Pérdida por calcinación a 1050 °C. L.L: Límite Líquido; L.P: Límite Plástico; I.P: Índice de Plasticidad.

La plasticidad es una propiedad que está relacionada con la granulometría. El exceso de plasticidad de las arcillas blancas coincide con su elevado contenido en finos y se regula al mezclarse con arcillas menos plásticas y con desgrasantes, en este caso, la escoria GICC. En la proyección de las dos mezclas en el diagrama propuesto por Casagrande (1932) observamos cómo la adición de escoria rebaja el límite líquido y el índice de plasticidad de la mezcla cerámica (M1), con lo que la mezcla con escoria (M2), requerirá menor cantidad de agua de amasado, además de presentar menos

problemas de contracción y, por tanto, riesgos de deformación, en la etapa de secado.

Elaboración de probetas prensadas con mezclas M1 y M2

En la Tabla 6.8, Tabla 6.9 se relacionan los valores medios de las probetas realizadas, con las mezclas M1 y M2, en húmedo, en seco (100 °C).

En cuanto al comportamiento de las probetas prensadas, durante el proceso de moldeo, la adición de escoria no ha disminuido la manejabilidad de las probetas. Las modificaciones en las propiedades de la pasta en crudo, causadas por la adición de la escoria, han sido las propias de la adición de un material desgrasante: reducción de la cantidad de agua de amasado. Así, la pérdida por secado (pps) disminuye a medida que añadimos más escoria (Tabla 6.9). Esta medida es importante desde el punto de vista industrial ya que supone un ahorro energético al tener que adicionar menos agua en el proceso de amasado y, en el proceso de secado, tener que evaporar menos cantidad de agua además de que disminuyen las posibles deformaciones.

Mezcla en húmedo	Peso (g)	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Densidad (g/cm ³)
M1	22,3	40,2	8,8	2,00
M2	25,1	40,2	9,7	2,04

Tabla 6.8 Medias del peso y dimensiones de las probetas húmedas de las mezclas M1 y M2.

Mezcla Seca a 100°C	Pps (%)	Densidad (g/cm ³)	Contracción Diametral (%)	Contracción Axial (%)	Agua de revenido (%)
M1	5,6	1,89	0,1	0,2	1,43
M2	5,6	1,94	0,1	0,4	1,37

Tabla 6.9 Valores medios de los resultados del estudio de las probetas secas (100 °C) de las mezclas M1 y M2. Pps: pérdida por secado

En las piezas cerámicas cocidas la primera característica que se puede observar es el color. El color de las probetas de ambas mezclas es similar. En la mezcla M2 se ven granos de escoria de color negro a 950 °C y a temperaturas superiores se ven de color rojo por la oxidación de la superficie de los granos. En ninguna de las dos mezclas aparecen eflorescencias ni inclusiones calcáreas. El color se hace más oscuro a medida que aumenta la temperatura de cocción, como es lógico y la escoria, a excepción de que afloran algunos granos, no modifica el color de la mezcla (Figura 5.7 y Figura 6.8).

Estudio de las fases de alta temperatura

En los difractogramas de la mezcla M1 cocida (Figura 5.9) se observa, respecto de la mezcla cruda, la desaparición de las reflexiones de illita, caolinita, esmectita y carbonatos, a 950 °C, lo que indica la destrucción de su estructura. El cuarzo existente en la materia de partida, permanece inerte como fase mineral. Los carbonatos presentes en las materias primas se descomponen durante el proceso de cocción dejando libres CaO que reacciona con la sílice libre originando gehlenita en forma metaestable. Puesto que tenemos dolomita en la materia prima, además de la gehlenita, se forma diópsido, con el MgO. La gehlenita tiene un campo de estabilidad, en atmósfera oxidante, comprendido entre los 750 y 975 °C y el diópsido se puede formar a partir de 775 °C, permaneciendo estable a temperaturas superiores a 1000 °C (Veniale, 1990). A medida que aumenta la temperatura desaparece la gehlenita y se forma diópsido con el calcio que queda libre (Amorós *et al.*, 1994; Jordán, 1995).

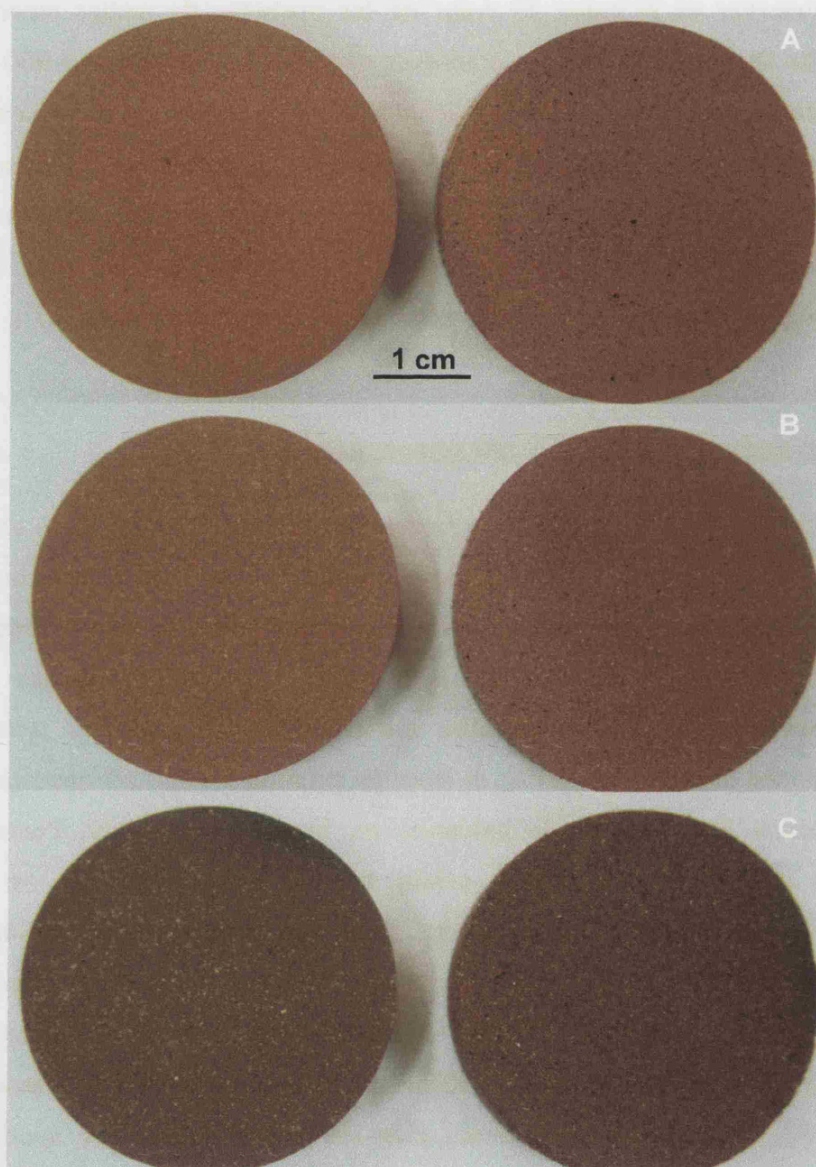


Figura 6.8 Comparación del aspecto externo y color de las probetas cerámicas M1 y M2, cocidas a diferentes temperaturas. A) 950 °C. B) 1050 °C. C) 1150 °C.

A 1050 °C desaparece la gehlenita y aparece anortita y aumenta la cantidad de dióxido. La formación de estos minerales concuerda con estudios de otros autores (Jordán y Sanfeliu, 2000; González *et al.*, 1988) en los que se ha observado la aparición de anortita a partir de 950 °C, en muestras con carbonatos. Puesto que el Fe_2O_3 está en una cantidad importante, se forma, a partir de 950 °C hercinita y hematites.

Si proyectáramos la composición química de la mezcla en un diagrama ternario de equilibrio de fases, sería en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, puesto que son los óxidos más abundantes (Figura 6.5). Se proyectaría en el campo de estabilidad de la mullita y hercinita. Si la proyectamos en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (Figura 6.4), se proyecta en el campo de la mullita. El hecho de que no se forme mullita, es por el contenido en elementos alcalinos, que favorecen la formación de silicatos que son estables a más baja temperatura, reteniendo de esta manera la sílice libre y evitando la formación de mullita. Así, los minerales de neoformación que aparecen son hercinita, anortita, hematites, gehlenita y dióxido (Figura 5.9).

Los minerales detectados en los difractogramas de la mezcla M2 son los mismos que en M1 (Figura 5.9). Sin embargo, si comparamos los difractogramas de ambas mezclas, correspondientes a 950 °C (Figura 6.9), se observa que la mezcla con escoria ha desarrollado más anortita que la mezcla sin escoria. Esta anortita es la correspondiente a la desvitrificación de la escoria. El resto de los minerales que aparecen son los mismos que en la mezcla M1, debidos a la evolución propia de la matriz cerámica y en las demás temperaturas, ambas mezclas evolucionan de la misma manera lo que indica que la escoria devitrifica sin influir en la formación de fases minerales de la matriz cerámica.

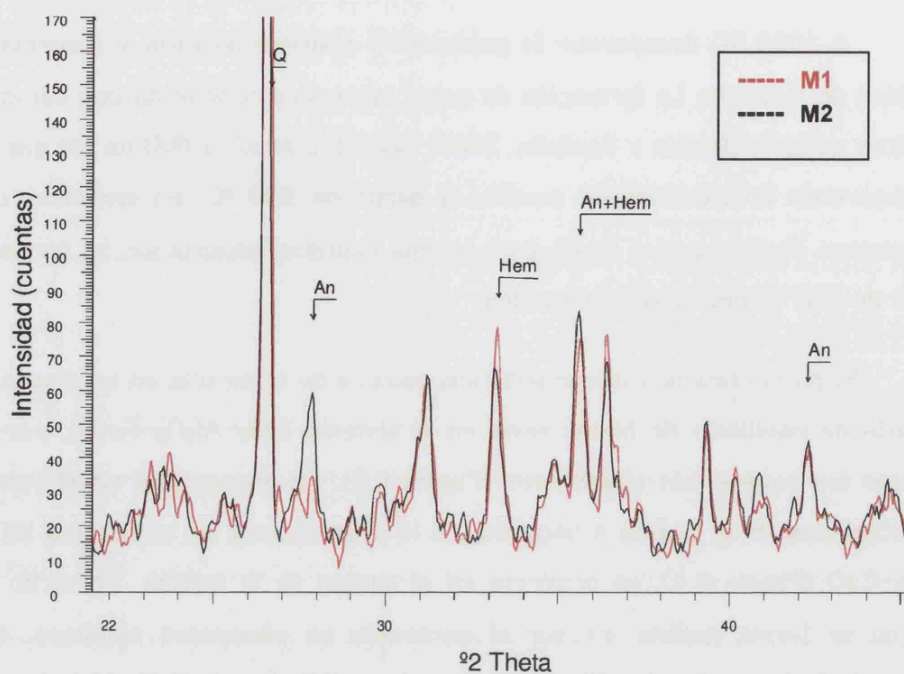


Figura 6.9 Difractogramas de la mezcla M1 y M2 cocidas a 950 °C. An: anortita; Hem: hematites.

Estudio de microscopía del interior de las probetas cerámicas

Se ha estudiado el interior de las probetas cerámicas cocidas mediante Microscopía Óptica de Polarización y Microscopía Electrónica de Barrido (ver Apartados 5.2.2.2 y 5.2.2.3 del capítulo 5).

En la Tabla 6.10, se resumen la evolución cerámica de las probetas de las mezclas M1 y M2, con el incremento de la temperatura.

Tª de cocción	950 °C	1050 °C	1150 °C
Matriz cerámica	Color amarillo anaranjado Textura porosa Se distinguen partículas	Color naranja Inicio sinterización	Color marrón Vitrificación
Granos de escoria	Color negro (LR) Opaca con nícoles cruzados Inicio desvitrificación	Color rojo (LR) Colores de interferencia (NX) Desvitrificación.	Color rojo (LR) Colores interferencia (NX) Inicio reblandecimiento
Granos de cuarzo	Separados de la matriz	Separados de la matriz	Separados de la matriz Alterados
Porosidad de la matriz cerámica	Porosidad abierta. Poros pequeños Poros interpartícula	Menor porosidad	Porosidad cerrada. Poros mayores sin conectar. Inicio de "bloating"

Tabla 6.10. Evolución de la matriz cerámica y de los granos de escoria GICC en las probetas cerámicas de la mezcla M1 y M2.

En cuanto a la evolución de la matriz cerámica con la temperatura, a 950 °C todavía no ha habido sinterización de las partículas, éstas sinterizan a 1050 °C y vitrifican a 1150 °C. Parece que en la matriz cerámica, además de transformaciones sólido-sólido como ocurre en las transformaciones metamórficas, se originan nuevos cristales que tapizan el interior de los poros de la matriz, formando lo que hemos denominado "geodas cerámicas" (Figura cap 5).

Con el aumento de la temperatura esta matriz se reblandece sufriendo una fusión incipiente que sí modifica su aspecto a la vez que incide en la porosidad. La matriz cerámica de la mezcla M1 y de la mezcla M2 sufren las mismas modificaciones.

El comportamiento térmico de la escoria dentro de la matriz cerámica no es exactamente el mismo que en muestras de escoria sola en las que a partir de 850 °C se reblandece la superficie de grano. El borde de grano de la

escoria dentro de la matriz comienza a reblandecer a más alta temperatura. Este comportamiento se atribuye a que la propia matriz cerámica protege del calor a los granos de escoria. En cuanto al fenómeno de desvitrificación, sí que es acorde con los resultados obtenidos al calentar muestras de escoria sola en crisol.

El estudio mineralógico, realizado con Difracción de Rayos X, con Microscopía Óptica de Polarización sobre lámina delgada y con Microscopía Electrónica de Barrido, pone de manifiesto la siguiente evolución mineralógica de la escoria con la temperatura: pasa de un estado amorfo a cristalino, al devitrificar en hematites, anortita y cristobalita, lo cual coincide con los estudios realizados por Acosta *et al.*, 2001 y Acosta *et al.* 2002a. Esta desvitrificación interna no afecta a la forma de los granos de escoria que permanecen con la misma forma hasta 1150 °C. No obstante, en algunos casos se ha detectado un reblandecimiento de la superficie del grano, a partir de 950 °C. Este reblandecimiento favorece la sinterización del grano con la matriz cerámica dándole mayor cohesión a la pieza cocida lo cual tiene varios efectos positivos: por un lado, no da lugar a una porosidad alrededor del grano con lo que disminuye la absorción de agua y por otro lado, no disminuye la resistencia mecánica de la pieza, como ocurre con la adición de otros desgrasantes.

Esto es una ventaja frente a un desgrasante convencional, como puede ser la arena de cuarzo, que aumenta los valores de absorción (Barba, 2002) y disminuye los valores de resistencia mecánica. De hecho, los granos de cuarzo detectados a las tres temperaturas estudiadas y en las dos mezclas, aparecen siempre separados de la matriz cerámica, sin soldar (Figuras 5.16.A, 5.19.A y 5.22.A).

El motivo puede deberse al contenido en hierro. El hierro, al transformarse en hematites actúa como fundente, reblandeciendo la superficie del grano de la escoria, lo que se manifiesta en los halos rojizos que aparecen alrededor de los granos de escoria, observados con Microscopía Óptica de Polarización (Figuras 5.12.C, 5.13 y 5.14)

Los romboedros de dolomita alterados se distinguen muy bien a 950 °C (Figura 5.17.A), sin embargo a 1050 °C ya no se distinguen y aparecen núcleos de agregados microcristalinos (Figuras 5.20.C y 5.21) cuyo análisis puntual por EDS tiene Ca y Mg indicando que son nuevas fases minerales formadas a expensas de los óxidos de Ca y Mg.

Las cristalizaciones en el interior de los poros de la escoria comienzan a detectarse a 950 °C (Figura 5.17.B), sin embargo a 1150 °C se manifiestan de manera más abundante y en casi todos los granos (Figuras 5.20.A y 5.23.B).

En cuanto a la porosidad, ésta evoluciona de la siguiente manera: a 950 °C existe una porosidad interpartícula debido a que las partículas de arcilla mantienen la morfología externa aunque su estructura interna haya variado. Así, son poros muy pequeños pero interconectados unos con otros, de ahí el alto grado de absorción de agua que presentan las probetas cerámicas cocidas a esta temperatura. Conforme aumenta la temperatura de cocción, las partículas sinterizan, cerrándose esta porosidad fina interpartícula; el inicio de "coalescencia" o unión de las láminas de los materiales arcillosos, es lo que se denomina inicio de vitrificación o sinterización y comienza a 1050 °C. A 1150 °C el grado de vitrificación es casi completo y aparecen poros redondeados y alargados, detectándose un inicio de "bloating" (unión de los poros por medio de cuellos), más acusado en la mezcla M2, que da lugar a una porosidad más abierta (Figuras 5.15, 5.18 y

5.21). Así, a temperaturas más bajas (950 °C), los poros están interconectados (porosidad abierta), mientras que a temperaturas mayores (1150 °C), los poros, aunque son mayores, no están conectados (porosidad cerrada), con lo que la absorción de agua disminuye.

En cuanto a la incidencia de la escoria en la evolución mineralógica de la pasta cerámica, hay que decir que no influye puesto que la matriz cerámica de la mezcla M1 y la de la mezcla M2 presentan los mismos minerales de neoformación. Por otro lado, las características texturales, color y porosidad son similares. La interacción de grano de escoria y matriz se da a nivel de borde de grano con el reblandecimiento de éste.

Ensayos tecnológicos realizados a las probetas cocidas

Los resultados de los ensayos tecnológicos realizados a las probetas cocidas, se han representado en las Tablas 5.8 y 5.9 del capítulo 5 y su representación gráfica se recoge en la Figura 6.10.

En términos generales, todos los valores medidos están dentro de los rangos habituales, tanto para la mezcla M1 como para la mezcla M2, y presentan una evolución con el incremento de temperatura normal, es decir, los valores de pérdida por cocción, de contracción y de resistencia mecánica aumentan con la temperatura, mientras que los valores de succión, absorción de agua y coeficiente de saturación disminuyen con la temperatura, como era de esperar.

Cabe destacar que, cuando representamos estos valores en gráficas, como se puede observar en la Figura 6.10, existe en todas las curvas un punto de inflexión a 1100 °C debido a que los valores de las probetas cocidas a 1150 °C tienen una variación mayor respecto a los de las otras temperaturas que se mantienen dentro de un mismo rango. Esto coincide con el cambio de color y aspecto externo observado en las probetas de 1150 °C, respecto a las cocidas a 950 y 1050 °C (Figura 6.8) y también coincide con las observaciones de la textura interna realizadas con Microscopio Electrónico de Barrido, en las que se observaba un grado elevado de vitrificación de la matriz cerámica (Figura 5.21).

Si comparamos las dos mezclas entre sí, vemos que la mezcla M2 disminuye la pérdida por cocción, lo cual es lógico puesto que la escoria apenas tiene pérdida por calcinación y la mezcla cerámica sí, como consecuencia de las arcillas y carbonatos que contienen. Este parámetro es importante desde el punto de vista industrial ya que está relacionado con la

cantidad de combustible utilizado en el proceso de cocción y una disminución del mismo representa un ahorro energético.

La densidad de las probetas aumenta con la temperatura al sinterizar las piezas cerámicas y disminuir de volumen. Los valores obtenidos en la mezcla M2 son menores a partir de 1000 °C y a 1150 °C la diferencia con la mezcla M1 se hace mayor lo cual puede deberse a que al aflorar más los granos de escoria en la superficie e iniciar un ligero proceso de expansión aumentan el volumen de la pieza disminuyendo el valor de densidad.

La escoria GICC mejora notablemente los valores de contracción axial y diametral, al disminuirlos. En ambas mezclas estos valores aumentan con la temperatura y a 1150 °C se incrementan de manera notable debido a la presencia de fase fundida que rellena poros y favorece la contracción. En la mezcla M1 la contracción axial es el doble que la diametral, a causa de que es la dirección de la fuerza de prensado y las láminas de la arcilla están dispuestas de forma perpendicular a esa dirección y se aproximan más unas a otras con el aumento de temperatura. Sin embargo, en la mezcla M2 ocurre lo contrario, el valor absoluto de la contracción axial es ligeramente menor que el de la contracción diametral, esto se debe a que los granos de escoria rompen esta laminaridad, con lo cual la contracción es menor.

En cuanto a los valores de absorción, succión y coeficiente de saturación, están directamente relacionados con la resistencia a la helada, según Robinson y Holman (1998). La escoria rebaja los valores de absorción, lo cual se ha relacionado con el reblandecimiento observado en la superficie de los granos. Esto es una ventaja frente a otros materiales desgrasantes, como el cuarzo o los carbonatos, que aumentan la absorción. Los valores de succión y coeficiente de saturación son similares para M1 y M2, ligeramente mejores los de M1.

Según Robinson y Holman (1988), a partir de ensayos experimentales con ladrillos, concluyeron que las piezas con absorciones menores a 8 % son no heladizas; si sobrepasan este valor pero tienen un coeficiente de saturación inferior a 0.74, tampoco son heladizas; si sobrepasan los dos valores anteriores pero tienen una succión menor a 0.14 son no heladizas y, por último, si sobrepasan estos tres valores, son heladizas a no ser que tengan una resistencia mecánica a compresión superior a 840 Kg/cm². En función de estos datos las mezclas M1 y M2 serían heladizas excepto las cocidas a 1150 °C, si bien presentan una resistencia mecánica muy elevada.

En cuanto a los valores de resistencia mecánica medidos, éstos son elevados y conforme se aumenta la temperatura de cocción, éstos aumentan. La mezcla de arcillas proporciona un material de resistencia a tracción elevada (según Ensayo Brasileño) y la adición de escoria no modifica este valor, mientras que un desgrasante habitual, como la arena de cuarzo, disminuye la resistencia mecánica. Esto se atribuye, al igual que la absorción a la interacción mayor que existe entre grano de escoria y matriz cerámica.

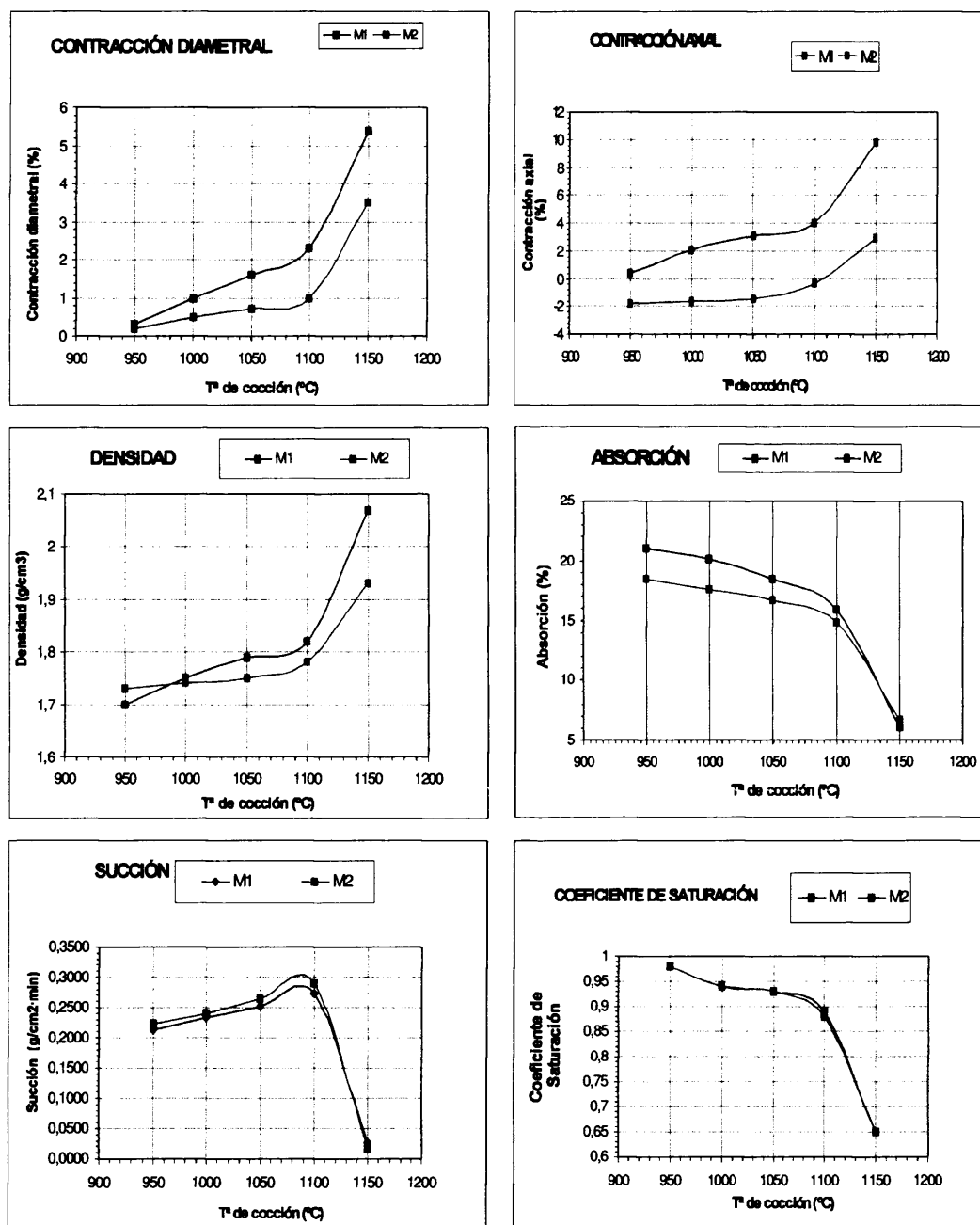


Figura 6.10 Gráficas con propiedades tecnológicas de las mezclas M1 y M2.

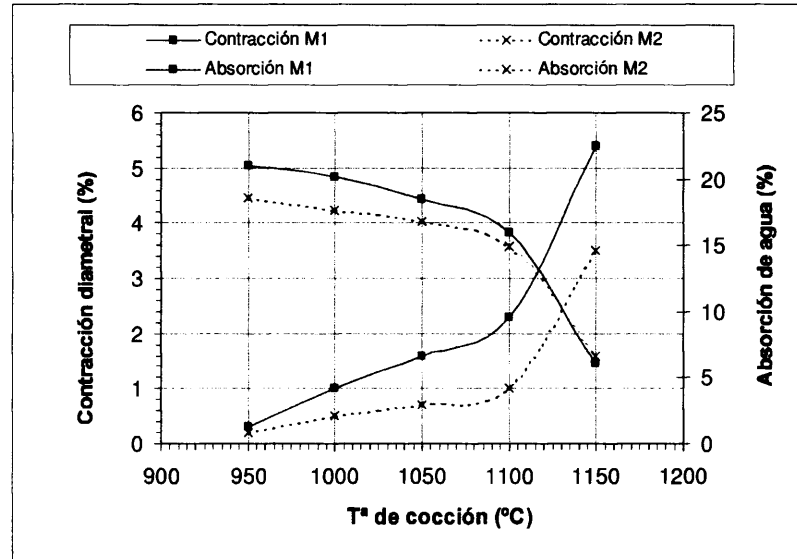


Figura 6.11. Diagrama de gresificación de las dos mezclas cerámicas, M1 y M2

En cuanto al diagrama de gresificación (Figura 6.11), observamos respecto a la contracción que aumenta de forma gradual desde 950 hasta 1100 °C, a partir de los cuales contrae de manera más brusca. Este comportamiento es el mismo para M1 y M2, si bien la mezcla M2 muestra una línea más horizontal, lo que implica un menor incremento en la contracción. En cuanto a la absorción, ésta varía de forma paralela y simétrica a la contracción. Lógicamente, a medida que aumenta la contracción, disminuye la absorción y se ve que la muestra M2 tiene menor absorción. Esto es importante puesto que es un parámetro mejorado por la escoria, contrariamente a lo que cabría esperar puesto que es un material desgrasante y esto debería de favorecer la presencia de porosidad alrededor de los granos, como ocurre con los materiales desgrasantes (Barba, 2002). Sin embargo, el reblandecimiento ocasional de la superficie de algunos de los granos de escoria facilita una mayor cohesión entre el grano de escoria y la matriz cerámica.

Si comparamos todos los gráficos de los ensayos tecnológicos (Figura 6.10), observamos que a 1100 °C coincide un punto de inflexión en las gráficas de densidad, contracción, absorción, indicando la sinterización de las probetas cerámicas. La escoria no influye en la evolución cerámica de la pasta puesto que también presenta curvas similares.

En definitiva, la escoria se comporta como un material desgrasante, demostrando un comportamiento mejor que el de un desgrasante convencional ya que en seco disminuye la plasticidad y corrige la granulometría, pero en cocido, además de mejorar la contracción, como cualquier desgrasante, disminuye la absorción, la succión y ligeramente el coeficiente de saturación, lo cual se traduce como un aumento de la resistencia a la helada. Además, no disminuye la resistencia mecánica, como ocurre con la adición de otros desgrasantes. La causa de este comportamiento se debe a la forma de los granos de escoria así como al reblandecimiento que sufre la superficie de los granos, que hace que se adhiera mejor a la matriz cerámica que otro desgrasante convencional. Las transformaciones minerales que sufre se dan tan sólo en su interior y son las correspondientes a su desvitrificación, no influyendo en las transformaciones minerales que sufre la matriz cerámica de forma paralela. Esta desvitrificación le confiere resistencia mecánica al grano, que en un principio es vítreo y que durante el proceso de cocción se transforma en un material vitrocerámico.

6.4. EXTRAPOLACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LABORATORIO A LA FABRICACIÓN INDUSTRIAL DEL LADRILLO DE PASTA BLANDA

Los resultados de laboratorio indican la viabilidad de la fabricación de ladrillos de pasta blanda utilizando como desgrasante escoria GICC. Para comprobar estos resultados se ha utilizado la fábrica de Rústicos La Mancha, S.A., situada en Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real).

Se realizó una prueba semiindustrial con el objetivo de comparar dos mezclas cerámicas: una elaborada con arena de cuarzo como desgrasante y otra elaborada con escoria GICC. Con estas mezclas se realizaron ladrillos manuales por prensado, los cuales se cocieron en un horno industrial alcanzando una temperatura de 950 °C. En estas pruebas, se puso de manifiesto que con la adición de escoria se ahorra agua de amasado en la elaboración de los ladrillos y se mejoraban algunas propiedades del producto cocido como la absorción de agua y la contracción lineal, lo que concuerda con los datos obtenidos a partir de probetas prensadas en el laboratorio.

Se realizó un ensayo de determinación de elementos pesados en los lixiviados de los ladrillos, tanto con escoria como sin escoria, con el fin de comparar los análisis obtenidos para cada uno de los ladrillos. Se comprobó que los resultados eran similares y en ninguno de los dos casos se detectó una cantidad apreciable de elementos pesados derivados de la lixiviación de las muestras.

A la vista de los buenos resultados obtenidos en la prueba en planta piloto, que apuntaban a la viabilidad de fabricar industrialmente ladrillos de pasta blanda con escoria GICC, se realizó una prueba a escala industrial, usando para ello la totalidad de la fábrica de Rústicos La Mancha, S.A. Los

resultados fueron igualmente satisfactorios, corroborándose el hecho de que la escoria es adecuada como material desgrasante en la fabricación de ladrillos de pasta blanda.

Actualmente, toda la producción de Rústicos La Mancha, S.A. se realiza siguiendo las formulaciones desarrolladas a partir de esta investigación, utilizando las arcillas de la cantera del Salobral y las escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano (Ciudad Real), y modificando adiciones y diseño para obtener las diferentes gamas de ladrillo de pasta blanda que constituyen el catálogo de la empresa (www.rusticoslamancha.com). Los ladrillos que se obtienen no son contaminantes y cumplen con la normativa vigente para piezas de cerámica para albañilería, regulada por la Norma UNE-EN 771-1.

En la Figura 6.12 se muestra una selección de fotografías de la fábrica de Rústicos La Mancha correspondientes a algunas de las etapas en la fabricación de ladrillos de pasta blanda. Tal y como se explicó en el capítulo 2 de "Antecedentes y Generalidades", este proceso industrial se distingue de otros procesos de fabricación de ladrillos caravista, por: la etapa de conformado se realiza por prensado por impacto, en lugar de por extrusión; la cantidad de agua de amasado utilizada está en torno al 20 % en peso; el tamaño de partícula de las materias primas puede alcanzar hasta 2 mm. Cabe destacar que la escoria se introduce con un tamaño de partícula inferior a 2 mm, el cual se consigue haciendo pasar este material por un laminador que machaca el material reduciendo el tamaño de sus partículas más gruesas. El porcentaje de adición de la escoria GICC varía, en función del modelo de ladrillo, entre un 10 y un 30 % en peso añadido.

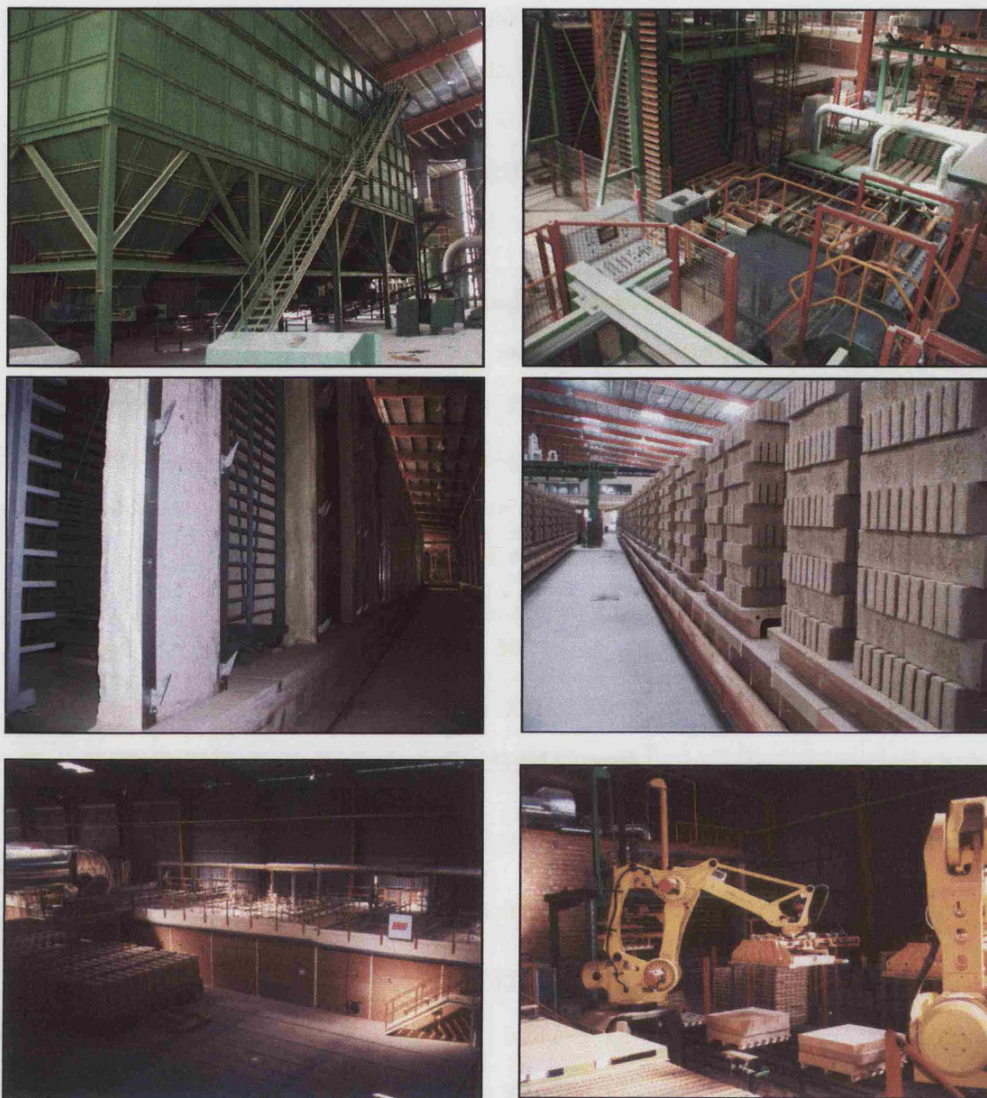


Figura 6.12 Imágenes de las distintas etapas del proceso de producción de Rústicos La Mancha, S.A. A) Tolvas para almacenamiento y dosificación de las materias primas. B) Etapa de conformado de los ladrillos por prensado. C) Cámaras de secadero. D) Ladrillos de pasta blanda secos apilados en vagonetas para su introducción en el horno. E) Horno túnel. F) Paletización mecánica de los ladrillos cocidos.

En la Tabla 6.11 se ofrece un cuadro resumen con las principales características técnicas de uno de los diferentes modelos de ladrillo de pasta blanda que produce la empresa. Estas características se han medido en un laboratorio homologado y quedan reflejadas en el Certificado nº 034/001170 emitido por AENOR, para la homologación de ese modelo de ladrillo.

Este modelo se denomina "Ladrillo Manual Enarenado Rojo" y se fabrica con dos espesores: 37 y 50 mm. La mezcla con la que se elabora lleva un 10 % de escoria GICC y presenta la siguiente granulometría: el tamaño mayor de partícula es de 1.4 mm, predominando las fracciones comprendidas entre 125 y 500 µm. Requiere una humedad de amasado del 22 % y la temperatura de cocción está en torno a los 1000 °C.

Característica	Norma UNE	Valor obtenido	Exigido
Aspecto. Desconchados	UNE 67039 EX	No desconchados	No desconchados
Absorción de agua (%)	Anexo C UNE-EN 771-1	< 22	< 22
Succión (Kg/(m²·min))	UNE-EN 772-11	< 2.5	< 2.5
Resistencia característica normalizada (N/mm²)	UNE-EN 772-1	> 15	> 10
Densidad (Kg/m³)	UNE-EN 772-13	1.600	1.600
Eflorescencias	UNE 67029 EX	Ligeramente eflorescido	Ligeramente eflorescido
Durabilidad - Resistencia a la helada (ciclos)	UNE 67028 EX	25	25
Expansión por humedad (mm/m)	UNE 67036	< 0.5	< 0.5

Tabla 6.11 Resumen de las características técnicas de un modelo de ladrillo de pasta blanda de Rústicos La Mancha, S.A. denominado "Ladrillo Manual Enarenado Rojo". (Datos tomados del Certificado de AENOR nº 034/001170, con fecha de emisión de 28-01-2010).

7. CONCLUSIONES

De todo lo anteriormente expuesto se deducen las siguientes conclusiones:

En lo referente a la caracterización de las materias primas arcillosas,

- La secuencia arcillosa estudiada comprende dos tipos de litologías. Se han denominado, de techo a muro, Arcillas Blancas y Arcillas Rojas. A su vez, cada litología se ha subdividido en dos niveles, distinguiéndose en total cuatro niveles sedimentarios: N1, N2, N3 y N4.
- Las Arcillas Blancas (niveles N1 y N2) se caracterizan por tener hasta un 50 % de carbonatos: calcita y dolomita. Esta formación arcillosa es un depósito lutítico y su mineralogía es cuarzo y filosilicatos entre los que predomina la illita y, en menor cantidad, caolinita, esmectita y palygorskita.
- En cuanto a la dolomita y la palygorskita, constituyen una mineralogía sobreimpuesta a la anterior, de edad posterior, formada a expensas de los elementos químicos procedentes de la circulación de aguas.
- La dolomita aparece en forma de cristales romboédricos con un tamaño medio de 2 μm ; ésta es la razón de que no le resten plasticidad a las arcillas a pesar de la cantidad tan importante en la que se encuentran.
- Las Arcillas Rojas (niveles N3 y N4) son de alteración y se caracterizan por un elevado contenido en cuarzo y en filosilicatos, entre los que predomina la illita frente a la caolinita. También hay esmectita en el nivel N3 y clorita, ocasionalmente, en el nivel N4.

- Todos los filosilicatos que componen las muestras arcillosas del conjunto de la serie, caolinita, illita, esmectita, palygorskita, son dioctaédricos.
- Las esmectitas presentan morfología en plaquitas similar a micas, pero su fórmula estructural es de esmectita por tener baja carga y bajo contenido de K. Se han clasificado como beidellitas.
- Los minerales TOT de la serie presentan carga tetraédrica por lo que se supone que existe una relación genética entre ellos, siendo la evolución de la alteración: moscovita, illita, beidellita.
- Todos los filosilicatos contienen hierro en su fórmula estructural. En concreto, la cantidad contenida en la palygorskita es muy elevada para este tipo de mineral.
- Las Arcillas Blancas se caracterizan por su fina granulometría, entre un 50 y un 70 %, en la que se incluye la dolomita. Presentan una plasticidad muy elevada.
- Las Arcillas Rojas tienen un tamaño de partícula mayor que las Arcillas Blancas, con tamaño de arena fina, limo y arcilla (35 % aproximadamente). Presentan una plasticidad de media a moderada.
- Las Arcillas Blancas funden en torno a los 1250 y 1320 °C, mientras que las Arcillas Rojas son más refractarias y expanden a partir de 1400°C.
- Las fases minerales que obtenemos a partir de la cocción de las Arcillas Blancas son, principalmente: Monticellita, Akermanita, Anortita y Dióxido, formadas a expensas del CaO y MgO de los carbonatos.

- Las fases minerales que se forman con la cocción de las Arcillas Rojas son mullita y hematites.
- Las mezclas arcillosas que se obtienen a partir de los materiales arcillosos de los niveles N1, N2, N3 y N4 requieren, para la fabricación industrial de ladrillo de pasta blanda, un material desgrasante.

Respecto al estudio y caracterización de la escoria GICC se concluye que,

- La escoria GICC es un material vítreo, con granulometría de arena y con una composición química silicoaluminosa, esencialmente, con un contenido importante de CaO y Fe_2O_3 .
- El comportamiento térmico de la escoria es el de un vidrio y desvitrifica a partir de los $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ dando lugar, por este orden, a las siguientes fases minerales: hematites, anortita y cristobalita.
- Con el calentamiento, la superficie de los granos de escoria se reblandece, a partir de $1275\text{ }^{\circ}\text{C}$ comienza a expandir y funde a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Del estudio de las probetas cerámicas de las mezclas elaboradas a partir de las arcillas y la escoria GICC, se concluye que,

- La escoria GICC actúa como un desgrasante convencional en la pasta en crudo: resta plasticidad a la mezcla, aporta una granulometría más gruesa y reduce la cantidad de agua de amasado.
- Durante los procesos de secado y cocción se observa que la mezcla con escoria tiene una pérdida de masa por cocción menor que la mezcla sin escoria.
- La escoria reduce la contracción, tanto en seco como en cocido.

- Las fases minerales que aparecen en la matriz cerámica de las mezclas M1 y M2, durante el proceso de cocción, son: anortita, hematites y mullita.
- Durante el proceso de cocción, en la mezcla M2, la escoria desvitrifica, dando lugar a los mismos minerales que cuando no estaba dentro de una matriz cerámica: hematites, anortita, cristobalita, mullita.
- No existe una reacción entre los componentes de la escoria y de la matriz cerámica que den lugar a nuevas fases minerales. La escoria y la matriz cerámica evolucionan mineralógicamente como dos fases independientes.
- En las piezas cocidas, la escoria mejora los siguientes parámetros: absorción, succión y coeficiente de saturación. Estos parámetros están directamente relacionados con la heladicidad por lo que se puede decir que la escoria mejora la resistencia a la helada de la piezas.
- La superficie de los granos de escoria GICC que quedan expuestos al aire, durante el proceso de cocción, adquiere tonos rojizos y marrón oscuro, de tal manera que apenas se ve modificado el color de las probetas cerámicas, que es rojo.
- Los granos de escoria GICC no pierden la forma dentro de la matriz cerámica. A 1150 °C el borde de grano sufre un ligero reblandecimiento pero sin perder su forma externa, lo que favorece su sinterización con la matriz cerámica.
- La desvitrificación confiere resistencia mecánica a la escoria GICC, que en un principio es vítrea y durante el proceso de cocción se transforma en un material vitrocerámico.

- La escoria no influye en la resistencia mecánica de las probetas cerámicas. Esto supone una ventaja frente a otros desgrasantes, como el cuarzo, que disminuyen la resistencia mecánica.
- Con la incorporación de la escoria en proceso industrial se transforma un residuo en una materia prima secundaria, evitando su depósito en vertederos. Supone un ahorro de materias primas naturales ya que se sustituye un desgrasante comercial por la escoria.

8. BIBLIOGRAFÍA

A continuación, se relacionan tanto las referencias bibliográficas que se citan en el texto, como la bibliografía más relevante consultada durante la realización de este trabajo de investigación.

Acosta, A; Aineto, M; Iglesias, I; Burgos, S; Puente, F. (2001a). "Valorisation of IGCC by-products from the Puertollano Power Plant" in Proceedings of International Workshop on *Novel Products from Combustion Residues: Opportunities and Limitations*, Morella (Spain).

Acosta, A; Aineto, M; Iglesias, I; Romero, M; Rincón, J.M. (2001b). "Physico-Chemical Characterisation of Slag Waste coming from IGCC thermal power plant". *Materials Letters* 50:246-250.

Acosta, A; Iglesias, I; Aineto, M; Romero, M; Rincón, J. Ma. (2002a). "Thermal and Sintering Characterization of IGCC slag". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 67: 249-255*.

Acosta, A; Iglesias, I; Aineto, M; Romero, M; Rincón, J.M. (2002b) "Utilisation of IGCC slag and clay steriles in soft mud bricks (by pressing) for use in building bricks manufacturing" *Waste Management, 22 (8):887-891*

Acosta, A; Iglesias, I; Aineto, M; Romero, M; Rincón, J.M. (2002c) "Producción de ladrillos de pasta blanda a partir de escorias de central térmica GICC: Beneficios medioambientales". *Tile & Brick Int. 18 (1):8-13*

Acosta, B., Iglesias, I., Yu, R., Ruiz, G., Acosta, A. (2005). "El ensayo de compresión diametral como alternativa a la caracterización mecánica de la cerámica de construcción". *Anales de mecánica de fractura, 22 575-580*.

Aineto Goñi, M. (2009). "Escorias y cenizas volantes de gasificación de carbón. Aplicación a la producción de áridos ligeros expandidos". Tesis Doctoral. Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real.

Aineto, M., Acosta, A. Romero, M., Rincón, J.M. (2006a). "Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos: Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerámicos". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45 (1): 28-32.

Aineto, M., Acosta, A., Iglesias, I. (2006b). "The role of a coal gasification fly ash as clay additive in building ceramics". *Journal of the European Ceramic Society*, 26:3783-3787.

Aineto, M., Acosta, A., Rincón, J. M^a, Romero, M. (2006c). "Thermal expansion of coal gasification slag and fly ash". *Fuel*, 85:2352-2358.

Aineto, M; Iglesias, I; Acosta, A. (2004). "Síntesis de áridos ligeros a partir de cenizas volantes y escorias GICC" en Proceedings del Congreso PROMA: Feria Internacional del Medio Ambiente, Bilbao.

Alastuey, A., Jiménez, A., Plana, F., Querol, X., Suárez Ruiz, I. (2001) "Geochemistry, mineralogy and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain". *International Journal of Coal Geology*, 45:247-265.

Alfá, J.M; Edwards, H.G; García-Navarro, F.J; Parras, J; Sánchez, C.J. (1999). "Application of FT-Raman spectroscopy to quality control in brick clays firing process". *Talanta*, 50:291-298.

Alonso, M.C; Luxan, M.P. (1995). "Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción. Experiencia española". Editado por

ASINEL y Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (CSIC). Madrid, pp:

Alvarado y Templado. (1935). Memoria y Hoja nº 838 (20-33) de Santa Cruz de Mudela. E. 1:50.000. Instituto Geológico y Minero Español (IGME).

Álvarez-Estrada, D. (1986). "Acción del calor sobre las materias primas y composiciones cerámicas" en *Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio*. Ed: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, pp:

Amorós, J.L.; Barba, A.; Beltrán, V. (1994). "Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas". Ed: Instituto de Tecnología Cerámica. Castellón de la Plana. Pp: 193.

Anónimus. (2001). "IGCC Puertollano. A clean coal gasification power plant". Ed. *ELCOGAS, S.A.* Madrid, pp: 76

Atterberg, A. (1911). «Über die physikalische Bodenuntersuchung und über die Plastizität der Tone». *Intern. Mitt. Bodenkunde*, 1:10-43.

Barba, A; Beltrán, V; Feliu, C; García, J; Ginés, F; Sánchez, E; Sanz, V. (2002). "Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas". Ed: Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Castellón de la Plana. Pp: 291.

Barba, P; Sánchez, C; Parras, J. (2000). "Expansión por humedad en arcillas cerámicas: incidencia del tiempo de permanencia a la máxima temperatura de cocción." en *Integración ciencia-tecnología de las arcillas en el contexto tecnológico-social del nuevo milenio*. Ed. Sociedad Española de Arcillas.

Biscaye, P.E. (1965). "Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 76: 803-832.

Blanco García, I. (2003). "Caracterización de los estériles y residuos generados en las graveras del río Jarama y sus aplicaciones en la industria cerámica". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid.

Boccaccini A.R., Hamann, B. (1999). "Review: In-Situ High-Temperature Optical Microscopy," *Journal of Materials Science*, 34(22):5419-5436.

Brunton, G. (1955). "Vapour glycolation". *Amer. Mineral*, 40:124-126.

Burgos Rodríguez, Silvia. (2002). "Gasificación de combustibles sólidos: fenomenología, parametrización del funcionamiento y comportamiento de la materia no combustible". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid.

Bustillo, M.A; García Romero, E. (2003). "Arcillas fibrosas anómalas en encostramientos y sedimentos superficiales: características y génesis (Esquivias, Cuenca de Madrid)." *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. Nº 42 (5): 289-297.*

Capote, R. y Hernández Enrile, J.L. (1969). "Estudio geológico en la región de Santa Cruz de Mudela-Despeñaperros". Junta de Energía Nuclear (inédito).

Casagrande, A. (1932). "Research in Atterberg's limits of soils". *Public Roads, Vol. 13.1*

Chaput, J.L. (1971). Aspects morphologiques du Sud-Est de Sierra Morena (Espagne). *Revue de Geogr. Phys. et de Geol. Dynamique*, 18: 55-66.

Delgado, R. (2001). "La central GICC de Puertollano: producción limpia de electricidad mediante la gasificación del carbón. Las centrales eléctricas de ciclo combinado." *Milestone*, 10.

Díaz Rodríguez, L.A; Torrecillas, R. (2006). "Arcillas Wealdenses en Cantabria (N de España): su aprovechamiento cerámico." *Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45 (1): 46-51*.

Díaz, L.A; Torrecillas, R. (2002). "Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 41 (5): 459-470.

Diebold, F.E.; Kehmish, J; Hiltrop, C.L. (1963). "Determination of calcite, dolomite, quartz and clay content of carbonate rocks". *Jour. Sed. Petrol.*, 33: 124-139.

Doval Montoya, M. (1992). "Bentonitas", en García Guinea, J. y Martínez Frías, J. (Eds.), *Recursos Minerales de España*, CSIC. Madrid, pp: 45-69.

Elías Castells, X. (2005). "Tratamiento y valorización energética de residuos". Ed. Díaz de Santos. Pp: 1228.

Elías, X. (2000). "Reciclaje de residuos industriales". Ed. Díaz de Santos. Madrid. Pp: 609.

ENDESA (1987). *El Grupo ENDESA en la minería española de Carbón*. Sanmartín (Madrid). 48 pg.

Estrada, A. (1974). "Características y utilización de materias primas para ladrillería." En: *Curso de Identificación, estudio y aplicación de materias*

primas para cerámica y vidrio. Actas del Curso celebrado en la Universidad de Vigo.

Ezquerro del Bayo, J. (1844). Descripción geognóstica y minera de los criaderos de Santa Cruz de Mudela. *Boletín Oficial de Minas*, 11: 125-127.

Facincani, E. (1999). "Tecnología cerámica de los ladrillos." Ed. Faenza-Editrice.

Fernández Navarro, J.M. (1991). "El vidrio". Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Fundación Centro Nacional del Vidrio. Madrid.

Fesharaki, O; García Romero, E; Cuevas González, J; López Martínez, N. (2007). "Clay mineral genesis and chemical evolution in the Miocene sediments of Somosaguas, Madrid Basin, Spain." *Clay Minerals*, 42: 187-201.

Font, O., Moreno, N., Díez, S., Querol, X., López-Soler, A., Coca, P., García Peña, F. (2005). "Differential behavior of combustion and gasification fly ash from Puertollano power plants for zeolite synthesis and silica extraction". En *Proceedings of the 2005 World of Coal Ash*. Ed. Center for Applied Energy research, Universidad de Kentucky. Lexington, Kentucky

Font, O., Querol, X., Plana, F., López, A., Chimenos, J.M., March, M.J., Espiell, F., Burgos, S., García Peña, F. (2001). "Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, Spain". *2001 International Ash Utilization Symposium*. Center for Applied Energy research, Universidad de Kentucky. Lexington, Kentucky.

Fontboté, J.M. (1970). Memoria y Hoja nº 70 de Linares. E: 1:200.000. Instituto Geológico y Minero Español (IGME).

Galán Huertos, E. (1992). "Arcillas", en García Guinea, J. y Martínez Frías, J. (Eds.), *Recursos Minerales de España*, CSIC. Madrid, pp: 23-25.

Galán Huertos, E. (1992). "Palygorskita y sepiolita", en García Guinea, J. y Martínez Frías, J. (Eds.), *Recursos Minerales de España*, CSIC. Madrid, pp: 71-94.

Galán Huertos, E. (2003). *Mineralogía Aplicada*. Ed. Síntesis. Madrid. Pp: 429.

Galán, E; Carretero, M^a. I. (1996). A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay minerals*, Vol. 47, nº 4: 399-409.

Galindo Renau, R. (1994). "Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos". Ed: Faenza Editrice Ibérica, S.L., Castellón.

García Romero, E. (2004). "Génesis de arcillas magnéticas en la cuenca de Madrid: interrogantes planteados." *Boletín Geológico y Minero*, 115 (4): 629-640.

García Romero, E; Suárez Barrios, M; Bustillo Revuelta, M.A. (2004). "Characteristics of a Mg-Palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain)." *Clays and Clay Minerals*, Vol. 52, No. 4: 484-494.

García Romero, E; Suárez Barrios, M; Bustillo Revuelta, M.A. (2002). "Palygorskita magnética en Esquivias (Cuenca del Tajo). Datos preliminares." 77-80. En: *La investigación de arcillas en geología, agricultura, medio ambiente y ciencia de materiales*. Ed. Sociedad Española de Arcillas.

García Romero, E; Vegas, J; Baldonado, J.L; Marfil, R. (2005). "Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Islands, Spain)." *Sedimentary Geology*, 174: 237-253.

García Verduch, A. (1997a). "Resistencia a la helada de materiales cerámicos porosos (y II)". *Técnica cerámica*, nº 253: 292-303.

García Verduch, A. (1997b). "Resistencia a la helada de materiales cerámicos porosos (y III)". *Técnica cerámica*, nº 254: 394-401.

García Verduch, A. (1997c). "Resistencia a la helada de materiales cerámicos porosos (y III)". *Técnica cerámica*, nº 252:196-206.

Ginés, F; Feliu, C; García-Ten, J; Sanz, V. (1997). "Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad" *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 36 (1): 25-30.

González Díez, I. (1992). "Arcillas Comunes", en García Guinea, J. y Martínez Frías, J. (Eds.), *Recursos Minerales de España*, CSIC. Madrid, pp: 95-112.

González Díez, I. (2003). "Arcillas cerámicas de construcción y cerámica fina. Impacto ambiental provocado por su extracción", en E. Galán Huertos (Ed.), *Mineralogía Aplicada*, Editorial Síntesis. Madrid, pp: 83-103.

González García, F; García Ramos, G; Romero Acosta, V; González Rodríguez, M. (1998). "Arcillas empleadas en la fabricación del azulejo artístico de Sevilla. Propiedades y transformaciones por cocción. I. Materiales que contienen carbonato de calcio". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 27, 4: 215-223.

González Peña, J.M. Generalidades sobre materias primas para Cerámica y Vidrio, en "Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio". Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, 1986.

González, R; Pareja, R.; Ballesteros, C. Microscopía electrónica. Ed: Eudema Universidad. Madrid, 1991.

Gutiérrez, M. (1994). Geomorfología de España. Ed. Rueda. pp: 124.

Hoja nº 838 (20-33). Santa Cruz de Mudela. Escala 1:50.000. Cartografía militar de España. Serie L. Servicio Geográfico del Ejército. Año: 1993

Huertas, F.J. (2007). Transformation reactions in phyllosilicates at low temperature: experimental approach. 65-74. En: Diagenesis and Low-Temperature Metamorphism. Theory, Methods and Regional Aspects. Sociedad Española de Mineralogía.

Iglesias, I; Aineto, M; Acosta, A. Extruded ceramic with the addition of fly ash from IGCC Power Plant. Comunicación oral. IV Congress and international exposition added value and recycling of industrial waste. L'Aquila, Italy, 2005.

IGME (1976) Memoria y Mapa de Rocas Industriales. Hoja nº 70 (5-9) de Linares. E: 1:200.000.

IGME. (1976) Mapa de Rocas Industriales. E: 1:200.000. Hoja nº 70 (5-9) de Linares.

IGME. (1982). Mapa Geológico. E: 1:200.000. Hoja nº 61 de Ciudad Real.

IGME. (1982). Mapa Geológico. E: 1:200.000. Hoja nº 70 de Linares.

IGME. (1998) Mapa Geológico. E: 1:50.000. Hoja nº 838 (20-33) de Santa Cruz de Mudela. (serie MAGNA) sin editar.

JCPDS. (1974). DATA BOOK. "Selected Powder Diffraction data for Minerals. First Edition". Ed: Smith, D.K., Mary, E. Berry, L.G. Bayliss, P. Philadelphia (U.S.A.).

JCPDS. (1974). DATA BOOK. "Selected Powder Diffraction data for Minerals. First supplement". Ed: Smith, D.K. (Chairman), Mary, E. Berry, L.G. Bayliss, P. Philadelphia (U.S.A.).

JCPDS. (1980) Search Manual. "Mineral Powder Diffraction File". U.S.A.

Jones, B.F. y Galán, E. "Sepiolite and Palygorskite". Hydrous phyllosilicates, 1991. S.W. Bailey, editor. Reviews in Mineralogy, vol. 19. Mineralogical Society of America.

Jordán Vidal, M. (1995). "Mineralotecnía de las arcillas Cretácicas de Castellón". Universidad Jaime I. Castellón. Tesis doctoral.

Jordán Vidal, M; Sanfeliu Montolio, T. (2000). "Transformaciones mineralógicas inducidas durante la cocción de arcillas cerámicas. Aplicación al estudio de arcillas cretácicas de Castellón" *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 23: 27-35.

Julivert, M., Ribeiro, A. y Conde, L. (1972). "Memoria explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares (Escala 1:1.000.000)". IGME.

La Iglesias, A. (1977) Precipitación por disolución homogénea de silicatos de aluminio y magnesio a temperatura ambiente. Síntesis de la paligorskita.. Estudios Geológicos, 33: 535-544.

López-Arce Martínez, P. Ladrillos de edificios históricos de Toledo: caracterización, origen de las materias primas y aplicaciones para su conservación y restauración. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 2004.

López-Galindo, A; Ben Aboud, A; Fenoll Hach-Ali, P; Casas Ruiz, J. (1996). Mineralogical and geochemical characterization of palygorskite from Gabasa (NE Spain). Evidence of a detrital precursor. Clay minerals, 31: 33-44.

Martín Pozas, J.M. (1968). "Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por Difracción de Rayos X". Universidad de Granada. Tesis doctoral.

Martin Serrano, A. (1991). El relieve del Macizo Hespérico y sus sedimentos asociados. Alteraciones y paleoalteraciones en la morfología del Oeste Peninsular. Sociedad Española de Geomorfología, Monografía, Nº 6, ITGE-SEG, 9-26.

Martín Vivaldi, J.L. y Rodríguez Gallego, M. (1961). "Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction photographs. Part I: Chlorite-kaolinite mixtures. Part II: Chlorite swelling, chlorite and montmorillonite." *Clay. Min. Bull.* , 4: 282-298.

Moore, D.M. y Reynolds, R. C Jr. (1989). "X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals". Oxford University Press, Oxford, UK. pp: 332

Newman, . Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineralogical Society. London, 1987.

Nieto, F. (1983). "Las cloritas de las Cordilleras Béticas". Universidad de Granada. Tesis Doctoral.

NORMA UNE 103-103/96. "Determinación de límite líquido de un suelo por el método de la cuchara de Casagrande".

NORMA UNE 103-104/96. "Determinación del límite plástico de un suelo".

NORMA UNE 67019 EX 96. "Definiciones, clasificaciones y especificaciones".

NORMA UNE-EN 771-1. (2003). "Especificaciones de piezas para fábrica de albañilería. Parte 1: Piezas de arcilla cocida"

NORMA UNE-EN 772-1. (2002). "Método de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Determinación de la resistencia mecánica a compresión".

NORMA UNE 67028 EX. (1997). "Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de heladicidad".

NORMA UNE 67029. (1995). "Ladrillos cerámicos de arcilla cocida. Ensayo de eflorescencia".

NORMA UNE-EN 772-11. (2001). "Métodos de ensayo de piezas para fábrica de albañilería. Determinación de la absorción de agua por capilaridad".

NORMA UNE 67039 EX. (1993). "Productos cerámicos de arcilla cocida. Determinación de inclusiones calcáreas".

Orts, M.J.; Campos, B; Picó, M; Gozalbo, A. (1993a). "Métodos de análisis granulométrico. Aplicación al control de la granulometría de materias primas (I)". *Técnica cerámica*, 210: 18-23

Orts, M.J.; Campos, B; Picó, M; Gozalbo, A. (1993b). "Métodos de análisis granulométrico. Aplicación al control de la granulometría de materias primas (II)". *Técnica cerámica*, 211: 138-147

Pardo Ahugetas, A. "Breves páginas acerca de la villa de Santa Cruz de Mudela". Impreso en Madrid, en 1929.

Parras, J. (1996). "Mineralogía y propiedades cerámicas de pizarras paleozoicas de Ciudad Real". Universidad Complutense de Madrid. Tesis doctoral.

Pieren Pidal, A.P. (2009). "Rasgos geológicos de la comarca de Puertollano y del valle de Alcudia (Ciudad Real, España)". En *Historia Natural de Puertollano y Campo de Calatrava*. Ed. M. Costa, A. Pieren, J.L. Viejo. *Memorias R. Soc. Esp. Hist. Nat., Segunda época, Tomo V. Pp: 133*

Pimraksa, K; Wilhelm, M; Wruss, W. (2000). "A new approach to the production of Bricks made of 100 % fly ash". *Tile & Brick Int., Vol. 16, No. 6: 428-435*.

Pinuaga Espejel, J.I. y Ramírez Ortega, A. (2006). "Geología, Hidrogeología y Protección del Balneario Cervantes de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real)". *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia*, 72: 369-379.

Queralt I., Querol X., López Soler A., Plana F. "Use of coal fly ash for ceramics: A Case Study from a Spanish Large Power Station". *Fuel* 76 (1997) 8: 787-91.

Queralt, I; X. Querol, A. López Soler, F. Plana: "Use of coal fly ash for ceramics: A Case Study fom a Spanish Large Power Station", *Fuel*, 76 (8) 787-91 (1997).

Ribeiro, M.J; Labrincha, J.A; Ferreira, J.M. (2002). "Residuos industriales: Valorización de residuos industriales diversos en la industria cerámica". *Residuos*, 64:90-98.

Robinson, G.C. y Holman, J.R. (1977). *AMER. Ceram. Soc. Bull.*, 56 (12): 1071-1075, 1079.

Ruiz Cruz, M.D. "Mineralogía y aplicaciones de las arcillas". Ed. Universidad de Málaga. Málaga, 2001.

Sánchez Jiménez, C.J. (1992). « Estudio mineralógico y genético de las arcillas fibrosas de la Cuenca de Carrión de Calatrava (Ciudad Real) ». Universidad de Granada. Tesis doctoral.

Sánchez Jiménez, C.J. y Parras Armenteros, J. (1998). "Las arcillas cerámicas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real): Influencia de la mineralogía en las propiedades tecnológicas". *Bol. Soc. Esp. Min.*, 21: 17-28.

Sánchez Jiménez, C.J; Parras Armenteros, J; Carretero León, M^a I; Barba, P. (2000). "Aplicaciones Terapéuticas de las Arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real)" en *Integración Ciencia-Tecnología de las Arcillas en el Contexto Tecnológico-Social del Nuevo Milenio*. Ed: Sociedad Española de Arcillas: 31-40. Málaga.

Sánchez, C.J y Parras, J. (1997). "Comportamiento térmico de las materias primas usadas en la fabricación de productos de cerámica estructural en Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real)". *Bol. Soc. Esp. Min.*, 20-A: 135-136.

Sánchez, C.J; Bustos, S ; Parras, J. (1997). "Estudio de los parámetros de moldeo y secado de arcillas cerámicas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real)" *Bol. Soc. Esp. Min.*, 20-A: 133-134.

Sandoval del Río, F. (1986). "Propiedades físicas de las arcillas". En: *Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio*. Ed: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid.

Sandoval del Río, F. Propiedades físicas de las arcillas, en en "Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio". Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid, 1986.

Sanfeliu, T. (1991). Mineralogía de arcillas terciarias cerámicas de Castellón. Ed: Diputación de Castellón. Castellón. Pp: 315.

Schultz, L.G. (1964). "Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierce, Shale". *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 391-c: 1-31*.

Singer, A. and Norrish, K. (1974). Pedogenetic Palygorskite. Occurrences in Australia. *American Mineralogist*, 59: 508-517.

Smooth, D.L., Smith, P.J. *Coal combustion and gasification*. Nueva York: Plenum press, 1985.

Soler Gijón, R. (1994). Los vertebrados de la cuenca carbonífera de Puertollano. Excursión A de las X Jornadas de Paleontología, p. 212-220.

Stoessell R. K. and Hay, R.L. (1978). The Geochemical Origin of Sepiolite and Kerolite at Amboseli, Kenya. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 65: 225-267.

Suárez, M; Robert, M; Elsass, F; Martín Pozas, J.M. (1994). Evidence of a precursor in the neoformation of palygorskite-new data by analytical electron microscopy. *Clay minerals*, 29: 255-264.

Torres-Ruiz, J; López-Galindo, A; González-López, J.M; Delgado, A. (1994) Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chemical geology*, 112: 221-245.

Treviño, M. (2003). "Tecnología de gasificación integrada en ciclo combinado: GICC. Aplicación real en España: *Elcogas*. Puertollano". Ed: *Elcogas, S.A.* y Club Español de la Energía.

Velde, B. (1985). *Clay minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence, developments in sedimentology*, 40, Elsevier, Amsterdam, 218 pp.

Veniale, F. (1990). "Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones." *Modern Techniques of analysis applied to ancient ceramics. Advanced Workshop*, Pavia (Italy).

Verrecchia, E.P; Le Costumer, M.N. (1996). Occurrence and genesis of palygorskite and associated clay minerals in a pleistocene calcrete complex, Sde Boqer, Negev Desert, Israel. *Clay minerals*, 31: 183-202.

Vicente Mingarro, I. (1992). "Estudio de los mecanismos de nucleación y cristalización en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias". Universidad Complutense de Madrid. Tesis doctoral

Wagner, R.H. (1994). Puertollano, retazo de una cuenca hullera post-hercínica de finales del Estefaniense. Excursión A de las X Jornadas de Paleontología, p. 204-212.

Wagner, R.W. (1989). A late Stephanian forest swamp with "Sporangiostrobus" fossilized by volcanic ash fall in the Puertollano Basin, central Spain. *International Journal of Coal Geology*, 12: 523-552.

Wagner, R.W.; Redondo, E.; Jurado, L. (1994). Actualidad de la investigación geológico-minera en la zona carbenera del Cuadiato (Córdoba). VII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia. Barcelona. Tomo I, pp. 221-238.

Watts, N.L. (1976). Paleopedogenic palygorskite from the basal Permo-Triassic of northwest Scotland. *American Mineralogist*, 61: 299-302.

Webb, P.A., Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Norcross: Micromeritics Instruments, 1997.

Wilson, M.J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay minerals*, 34: 7-25

Yaalon, D.M. and Wieder, M. (1976). Pedogenetic palygorskite in some arid brown (calciorthid) soils of Israel. *Clay Minerals*, 11: 73-79.

Páginas web consultadas:

www.elcogas.es

www.rusticoslamancha.es

www.gasification.org

www.aepm.org